

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 5 luglio 1896.

Meccanica. — *Sul moto di un corpo rigido intorno ad un punto fisso.* Nota di TULLIO LEVI-CIVITA, presentata dal Socio CERRUTI.

L'interesse, che a buon diritto si suole accordare ai problemi classici della meccanica analitica, mi conforta ad esporre alcune poche cose relative al moto di un corpo rigido intorno ad un punto fisso.

Premetto una parola di commento sul punto di vista, da cui io mi sono posto.

Le equazioni differenziali del moto dipendono, come si sa, da due elementi: la natura del sistema mobile, analiticamente rappresentata da una forma differenziale quadratica, e la natura delle forze che lo sollecitano. La conoscenza del primo di questi elementi, se non basta a caratterizzare una determinata questione dinamica, permette tuttavia di confrontare fra loro più sistemi materiali, dotati di uno stesso grado di libertà e di concluderne la identità (analitica), quando le loro forze vive sieno rappresentate da forme, trasformabili l'una nell'altra. In questo caso le equazioni differenziali del moto dei due sistemi si riconducono evidentemente le une alle altre, mediante una trasformazione di coordinate (lagrangiane) e una conseguente trasformazione delle forze.

In ordine a questo criterio, io ho preso a studiare la forza viva T di un corpo rigido, per stabilirne i caratteri essenziali.

Sarebbe stato oltremodo laborioso il ricorrere per questa indagine agli invarianti della forma differenziale. Ho preferito attenermi al concetto grup-
pale, appoggiandomi sugli insigni lavori del sig. Lie. Determinai pertanto

la natura del gruppo, che trasforma in se stessa la forza viva T ed ho trovato, come era agevolmente prevedibile, gruppi diversi, secondo il comportamento dei momenti principali di inerzia, relativi al punto fisso.

Nel caso in cui i tre momenti sieno tra loro eguali, la struttura del gruppo corrispondente porta senz'altro a concludere che la forma differenziale T dev'essere di curvatura costante positiva, e in fatto un'acconcia scelta di variabili permette di constatarlo direttamente, talchè si può identificare la dinamica di un punto materiale in uno spazio ellittico a quella di un corpo rigido, mobile intorno ad un punto fisso, per cui sieno eguali i momenti principali di inerzia.

Mi permetto ancora di rilevare, quantunque nel presente scritto non ne sia fatto cenno, che, allorchando tutti e tre o due almeno dei momenti di inerzia sono distinti, la espressione di T non è utilmente riducibile a tipo diverso e può invece, come mostrerò in altra occasione, risguardarsi canonica per tutta una categoria di problemi con tre gradi di libertà. Spero allora di poter dar prova, anche dal lato strettamente dinamico, dell'interesse di questo genere di ricerche.

Pel corpo rigido in particolare, se non vien fatto di dedurre dalle considerazioni grupपालi conseguenze meccaniche nuove, si mette in luce tuttavia un fatto analitico, che sembrami degno di attenzione; si mostra cioè l'esistenza di potenziali *immaginarîi*, per cui (anche quando i momenti di inerzia sono tutti distinti) le equazioni del moto si possono integrare mediante quadrature.

L'Accademia vorrà consentire che io dedichi due Note a queste osservazioni sul moto dei corpi rigidi.

1. Sia $T = \frac{1}{2} \sum_{r,s} \dot{x}_r \dot{x}_s$ l'espressione in coordinate lagrangiane della forza viva di un sistema materiale S a legami indipendenti dal tempo; le a_{rs} dovendosi ritenere in tale ipotesi funzioni soltanto delle coordinate x_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Designeremo al solito con a (essenzialmente positivo) il determinante $\sum \pm a_{11} a_{22} \dots a_{nn}$, e con $a^{(rs)}$ il complemento algebrico di a_{rs} in a , diviso per a .

Suppongasi che l'equazione:

$$(1) \quad \sum_{r=1}^n A_r \dot{x}_r = \text{cost.},$$

(le A essendo funzioni delle x) costituisca un integrale primo, lineare, come si vede, rispetto alle velocità, per il moto del sistema S , quando non agiscono forze. Dico che T ammette la trasformazione infinitesima $Zf = \sum_{i=1}^n A^{(i)} p_i$,

dove $p_i = \frac{\partial f}{\partial \dot{x}_i}$ e $A^{(i)} = \sum_{r=1}^n a^{(ir)} A_r$. Per provarlo, mostrerò come tale enun-

ciato non sia che l'espressione, secondo la terminologia ormai classica del sig. Lie, di un teorema, dimostrato in questi stessi Rendiconti ⁽¹⁾ dal prof. Cerruti. Egli ha infatti osservato che, ogni qualvolta esiste un integrale lineare (1) per un sistema S sollecitato da forze indipendenti dalle velocità (nel qual caso la (1) è sempre integrale, anche quando, come si è supposto, non agiscono forze ⁽²⁾), è possibile nella varietà Φ di elemento lineare $ds = \sqrt{2T} dt^2$ un moto *rigido* infinitesimo, per cui ogni punto (x_1, x_2, \dots, x_n) subisce gli spostamenti $\delta x_1 = \varepsilon A^{(1)}$, $\delta x_2 = \varepsilon A^{(2)}$, ..., $\delta x_n = \varepsilon A^{(n)}$, designando ε una costante infinitesima.

Ora il prof. Cerruti chiama, come è naturale, rigido uno spostamento, in cui i singoli elementi si comportano come fossero collegati rigidamente, e desume questa interpretazione dalla circostanza analitica che, ponendo, nel-

l'espressione dell'elemento lineare $ds^2 = \sum_{r,s}^n a_{rs} dx_r dx_s$, $x_i + \varepsilon A^{(i)}$ ($i=1, 2, \dots, n$)

al posto di x_i (e quindi $dx_i + \varepsilon dA^{(i)}$ al posto di dx_i), il ds^2 , a meno di infinitesimi d'ordine superiore, rimane invariato. Ciò equivale a dire manifestamente che l'elemento lineare ds , o, se si vuole, la forza viva T ammette la trasformazione infinitesima Zf , estesa (erweiterte), si intende, alle velocità $\frac{dx_i}{dt}$.

Giova notare che, se nell'integrale $\sum_{r=1}^n A_r x'_r = \text{cost}$ si sostituiscono

alle x' le variabili coniugate $p_i = \frac{\partial T}{\partial x'_i}$, la corrispondente trasformazione infinitesima Zf riesce determinata identicamente, poichè il primo membro dell'integrale coincide allora col simbolo della trasformazione. Infatti da

$p_i = \frac{\partial T}{\partial x'_i} = \sum_{r=1}^n a_{ir} x'_r$, si trae $x'_r = \sum_{i=1}^n a^{(ir)} p_i$, e quindi:

$$\sum_{r=1}^n A_r x'_r = \sum_{r,i=1}^n a^{(ir)} A_r p_i = \sum_{i=1}^n A^{(i)} p_i = Zf.$$

2. Applichiamo queste generalità al caso di un corpo rigido, mobile intorno ad un punto fisso O.

Si indichino al solito con x, y, z gli assi principali di inerzia nel punto O, con A, B, C i momenti principali, con $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$; $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$; $\alpha_3, \beta_3, \gamma_3$ i coseni degli angoli, che gli assi x, y, z formano con una terna qualunque d'assi fissi ξ, η, ζ , aventi l'origine nel punto fisso. Converrà aver presenti due sistemi di coordinate lagrangiane: i parametri razionali di Rodrigues ⁽³⁾

(1) Aprile, 1895.

(2) Cfr. la mia Nota, *Sugli integrali algebrici delle equazioni dinamiche*. Atti dell'Acc. di Torino, 1896.

(3) Darboux, *Leçons sur la théorie des surfaces*. T. 1, pag. 34.

e gli angoli di Eulero. I primi conducono a stabilire utili raffronti, i secondi meglio si prestano al calcolo effettivo. Per evitare di scrivere tutto in doppio, ci atterremo alla rappresentazione parametrica di Rodrigues, riportando in coordinate euleriane ⁽¹⁾ soltanto quelle formule, di cui dovrà farsi in appresso esplicito uso. Ritenuto ciò, avremo:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \frac{1 + x_1^2 - x_2^2 - x_3^2}{\sigma^2}, \quad \alpha_2 = \frac{2(x_3 + x_1 x_2)}{\sigma^2}, \quad \alpha_3 = \frac{2(-x_2 + x_1 x_3)}{\sigma^2}, \\ \beta_1 &= \frac{2(-x_3 + x_1 x_2)}{\sigma^2}, \quad \beta_2 = \frac{1 + x_2^2 - x_3^2 - x_1^2}{\sigma^2}, \quad \beta_3 = \frac{2(x_1 + x_2 x_3)}{\sigma^2}, \\ \gamma_1 &= \frac{2(x_2 + x_1 x_3)}{\sigma^2}, \quad \gamma_2 = \frac{2(-x_1 + x_2 x_3)}{\sigma^2}, \quad \gamma_3 = \frac{1 + x_3^2 - x_1^2 - x_2^2}{\sigma^2},\end{aligned}$$

dove si è posto per brevità $\sigma^2 = 1 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$.

Le componenti della rotazione attorno agli assi principali di inerzia sono:

$$p = \alpha'_2 \alpha_3 + \beta'_2 \beta_3 + \gamma'_2 \gamma_3 = \frac{2}{\sigma^2} (x'_1 + x_3 x'_2 - x_2 x'_3)$$

$$q = \alpha'_3 \alpha_1 + \beta'_3 \beta_1 + \gamma'_3 \gamma_1 = \frac{2}{\sigma^2} (x'_2 + x_1 x'_3 - x_3 x'_1)$$

$$r = \alpha'_1 \alpha_2 + \beta'_1 \beta_2 + \gamma'_1 \gamma_2 = \frac{2}{\sigma^2} (x'_3 + x_2 x'_1 - x_1 x'_2)$$

e la forza viva del corpo assumerà la forma:

$$\begin{aligned}(2) \quad 2T &= Ap^2 + Bq^2 + Cr^2 \\ &= \frac{4}{\sigma^4} \{ A(x'_1 + x_3 x'_2 - x_2 x'_3)^2 + B(x'_2 + x_1 x'_3 - x_3 x'_1)^2 + C(x'_3 + x_2 x'_1 - x_1 x'_2)^2 \}\end{aligned}$$

Esprimendo le rotazioni p, q, r per mezzo delle variabili p_1, p_2, p_3 coniugate ad x'_1, x'_2, x'_3 , si trova:

$$(3) \quad \begin{cases} Ap = \frac{1}{2} \{ (1 + x_1^2) p_1 + (x_3 + x_1 x_2) p_2 + (-x_2 + x_1 x_3) p_3 \} \\ Bq = \frac{1}{2} \{ (-x_3 + x_1 x_2) p_1 + (1 + x_2^2) p_2 + (x_1 + x_2 x_3) p_3 \} \\ Cr = \frac{1}{2} \{ (x_2 + x_1 x_3) p_1 + (-x_1 + x_2 x_3) p_2 + (1 + x_3^2) p_3 \}, \end{cases}$$

⁽¹⁾ Le chiamo così per consuetudine, ma effettivamente userò gli angoli ϑ, f, φ del Kirchhoff (*Mechanik*, pag. 43), che sono legati agli angoli ϑ, φ, ψ di Eulero dalle relazioni $f = -\left(\frac{\pi}{2} + \varphi\right)$, $\varphi = \frac{\pi}{2} - \psi$ e permettono di stabilire le espressioni di nove coseni, senza ricorrere a considerazioni geometriche.

le quali, passando alle coordinate euleriane ϑ, f, φ , ove si designino con p_ϖ, p_f, p_φ le $\frac{\partial T}{\partial \vartheta}, \frac{\partial T}{\partial f}, \frac{\partial T}{\partial \varphi}$, possono essere scritte:

$$(3') \quad \begin{cases} Ap = \operatorname{sen} f p_\varpi + \cos f \frac{\cos \vartheta}{\operatorname{sen} \vartheta} p_f + \frac{\cos f}{\operatorname{sen} \vartheta} p_\varphi \\ Bq = -\cos f p_\varpi + \operatorname{sen} f \frac{\cos \vartheta}{\operatorname{sen} \vartheta} p_f + \frac{\operatorname{sen} f}{\operatorname{sen} \vartheta} p_\varphi \\ Cr = -p_f \end{cases}$$

Quando non agiscono forze, sussistono, come è ben noto, i tre integrali delle aree:

$$\begin{aligned} \alpha_1 \frac{\partial T}{\partial p} + \alpha_2 \frac{\partial T}{\partial q} + \alpha_3 \frac{\partial T}{\partial r} &= \text{cost} \\ \beta_1 \frac{\partial T}{\partial p} + \beta_2 \frac{\partial T}{\partial q} + \beta_3 \frac{\partial T}{\partial r} &= \text{cost} \\ \gamma_1 \frac{\partial T}{\partial p} + \gamma_2 \frac{\partial T}{\partial q} + \gamma_3 \frac{\partial T}{\partial r} &= \text{cost}, \end{aligned}$$

che, espressi mediante $x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3$, divengono:

$$(4) \quad \begin{cases} \frac{1}{2} \{ (1 + x_1^2) p_1 + (-x_3 + x_1 x_2) p_2 + (x_2 + x_1 x_3) p_3 \} = \text{cost} \\ \frac{1}{2} \{ (x_3 + x_1 x_2) p_1 + (1 + x_2^2) p_2 + (-x_1 + x_2 x_3) p_3 \} = \text{cost} \\ \frac{1}{2} \{ (-x_2 + x_1 x_3) p_1 + (x_1 + x_2 x_3) p_2 + (1 + x_3^2) p_3 \} = \text{cost}, \end{cases}$$

e, in coordinate euleriane:

$$(4') \quad \begin{cases} -\operatorname{sen} \varphi p_\varpi - \frac{\cos \varphi}{\operatorname{sen} \vartheta} p_f - \cos \varphi \frac{\cos \vartheta}{\operatorname{sen} \vartheta} p_\varphi = \text{cost} \\ \cos \varphi p_\varpi - \frac{\operatorname{sen} \varphi}{\cos \vartheta} p_f - \operatorname{sen} \varphi \frac{\cos \vartheta}{\operatorname{sen} \vartheta} p_\varphi = \text{cost} \\ p_\varphi = \text{cost}. \end{cases}$$

Ne deduciamo che la forza viva T ammette le tre trasformazioni infinitesime:

$$\begin{aligned} Z_1 f &= \frac{1}{2} \{ (1 + x_1^2) p_1 + (-x_3 + x_1 x_2) p_2 + (x_2 + x_1 x_3) p_3 \} = \\ &= \frac{1}{2} p_1 + \frac{1}{2} x_1 U + \frac{1}{2} (x_2 p_3 - x_3 p_2) \\ Z_2 f &= \frac{1}{2} \{ (x_3 + x_1 x_2) p_1 + (1 + x_2^2) p_2 + (-x_1 + x_2 x_3) p_3 \} = \\ &= \frac{1}{2} p_2 + \frac{1}{2} x_2 U + \frac{1}{2} (x_3 p_1 - x_1 p_3) \\ Z_3 f &= \frac{1}{2} \{ (-x_2 + x_1 x_3) p_1 + (x_1 + x_2 x_3) p_2 + (1 + x_3^2) p_3 \} = \\ &= \frac{1}{2} p_3 + \frac{1}{2} x_3 U + \frac{1}{2} (x_1 p_2 - x_2 p_1) \end{aligned}$$

$$(U = x_1 p_1 + x_2 p_2 + x_3 p_3)$$

Sarebbe facile verificare direttamente che le Z_1f, Z_2f, Z_3f soddisfanno alle relazioni:

$$(5) \quad (Z_1 Z_2)f = -Z_3f, \quad (Z_2 Z_3)f = -Z_1f, \quad (Z_3 Z_1)f = -Z_2f;$$

riesce tuttavia anche più semplice il riportarsi ad una proposizione di Jacobi ⁽¹⁾, secondo cui gli integrali delle aree (espressi a mezzo delle coordinate x_i e delle variabili p_i) sono legati da equazioni del tipo (5), non solo, ciò che si constata immediatamente, per un sistema di punti liberi, ma eziandio per un sistema di punti vincolati in modo qualunque, purchè tale, si intende, da conservare gli integrali delle aree.

Proponiamoci di determinare la natura del gruppo, che trasforma in sè stessa la forza viva di un corpo rigido, distinguendo all'uopo tre casi:

- a) i momenti principali di inerzia A, B, C sono fra loro diversi;
- b) due momenti principali, p. es. A e B, sono eguali, ma distinti dal terzo;
- c) i momenti principali di inerzia sono tutti eguali fra loro.

In questa Nota trovano posto soltanto poche considerazioni generali relative all'ipotesi a); alcune loro conseguenze e la discussione degli altri casi sono rimessi ad altra Comunicazione.

3. CASO a). — Si hanno, come è noto, i soli ⁽²⁾ integrali (4) linearmente indipendenti (cioè non legati da relazioni lineari a coefficienti costanti); quindi la forza viva T ammette le sole trasformazioni infinitesime indipendenti Z_1f, Z_2f, Z_3f , le quali debbono per ciò costituire un gruppo G_3 a tre parametri. Questo vien messo in evidenza dalle (5), che determinano in pari tempo la struttura (Zusammensetzung) di G_3 . Da essa direttamente ⁽³⁾ potrebbe desumersi che il nostro gruppo è costituito come il gruppo proiettivo $x' = \frac{ax + b}{x + c}$ sopra la retta. Si può per altro riconoscerlo in modo più

(1) Werke, B. V., pag. 113. Giova avvertire che le (5) presentano un cambiamento di segno rispetto alle formule di Jacobi, poichè noi, seguendo il sig. Lie, abbiamo posto $(Z_1 Z_2)f = Z_1 Z_2 f - Z_2 Z_1 f = \sum_{i=1}^3 \left\{ \frac{\partial Z_1 f}{\partial p_i} \frac{\partial Z_2 f}{\partial x_i} - \frac{\partial Z_2 f}{\partial p_i} \frac{\partial Z_1 f}{\partial x_i} \right\}$, mentre il simbolo di Jacobi $[Z_1 f, Z_2 f]$ equivale a $-(Z_1 Z_2)f$. Cfr. anche: Mathieu, *Dynamique analytique*, pag. 243; Mayer A., *Ueber die allgemeinen Integrale der dynamischen Diffgl.* ecc. Math. Ann., B. 17, 1880. Aggiungo che la proposizione di Jacobi potrebbe ricavarsi in modo elegante come caso particolare di un teorema gruppale (Lie, *Theorie*, ecc., B. I, pg. 233).

(2) Tedone, *Sopra i casi, in cui il problema del moto di un corpo rigido si riduce alle quadrature*. Nuovo Cimento, 1895. Veramente dalla ricerca del sig. Tedone risulta che, quando $A = B \geq C$, esiste, oltre al sistema (4), il solo integrale lineare $r = \text{cost.}$ Siccome però quest'ultimo non compete al caso generale, il nostro asserto si trova giustificato.

(3) Lie, B. III, pg. 713-717.

più vantaggioso per l'uniformità dell'indagine, prendendo a considerare il gruppo G_6 di proiettività, che trasformano in se stessa la sfera immaginaria $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + 1 = 0$ nello spazio ordinario. Tale gruppo è generato ⁽¹⁾ dalle trasformazioni infinitesime:

$$\begin{array}{l} p_1 + x_1 U \quad , \quad p_2 + x_2 U \quad , \quad p_3 + x_3 U , \\ x_2 p_3 - x_3 p_2 \quad , \quad x_3 p_1 - x_1 p_3 \quad , \quad x_1 p_2 - x_2 p_1 \end{array}$$

o, ciò che è lo stesso, da:

$$\begin{array}{l} Z_1 f = \frac{1}{2} p_1 + \frac{1}{2} x_1 U + \frac{1}{2} (x_2 p_3 - x_3 p_2) \quad , \quad Z'_1 f = \frac{1}{2} p_1 + \frac{1}{2} x_1 U - \frac{1}{2} (x_2 p_3 - x_3 p_2) \\ Z_1 f = \frac{1}{2} p_2 + \frac{1}{2} x_2 U + \frac{1}{2} (x_3 p_1 - x_1 p_3) \quad , \quad Z'_1 f = \frac{1}{2} p_2 + \frac{1}{2} x_2 U - \frac{1}{2} (x_3 p_1 - x_1 p_3) \\ Z_3 f = \frac{1}{2} p_3 + \frac{1}{2} x_3 U + \frac{1}{2} (x_1 p_2 - x_2 p_1) \quad , \quad Z'_3 f = \frac{1}{2} p_3 + \frac{1}{2} x_3 U - \frac{1}{2} (x_1 p_2 - x_2 p_1) \end{array}$$

la distinzione delle trasformazioni infinitesime del gruppo in due categorie $Z_i f$ ($i = 1, 2, 3$) e $Z'_j f$ ($j = 1, 2, 3$) corrispondendo alla circostanza che le tre trasformazioni di ciascuna categoria determinano due sottogruppi invarianti semplicemente transitivi, i quali trasformano in se le singole generatrici, situate rispettivamente sull'una o sull'altra delle due serie rigate (immaginarie) Γ e Γ' appartenenti alla quadrica $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + 1 = 0$. Le trasformazioni $Z f$, che lasciano ferme le singole generatrici della serie Γ , operano su Γ' (e le $Z' f$ su Γ) come le proiettività binarie sopra la varietà semplicemente infinita, e ciò collima con quanto s'è poc'anzi avvertito; notiamo ancora che, non solo $Z_i f$ ($i = 1, 2, 3$) e $Z'_j f$ ($j = 1, 2, 3$) sono sottogruppi invarianti, ma ben anco le singole trasformazioni $Z f$ sono permutabili colle $Z' f$. Tradotto in linguaggio analitico, ciò significa che valgono le relazioni:

$$(6) \quad (Z_i Z'_j) f = 0 \quad , \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

le quali del resto si possono ovviamente verificare.

Ritornando al gruppo G_3 di T , donde abbiamo preso le mosse, siamo ora in grado di caratterizzarlo, dicendo che è simile a quel gruppo proiettivo dello spazio ordinario, il quale trasforma in se una serie rigata Γ appartenente alla sfera immaginaria $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + 1 = 0$. Di qua si potrebbe ricavarne senza integrazione la espressione generale delle sue trasformazioni finite, poichè tali trasformazioni sono date, come si vede immediatamente, dalle omografie biassiali, che hanno per assi una coppia qualunque di generatrici coniugate di Γ' .

⁽¹⁾ Lie, ibidem, pg. 410.

Meteorologia. — *Valori del potenziale elettrico dell'atmosfera a Roma.* Nota di ADOLFO CANCANI, presentata dal Socio TACCHINI.

Nel mese di marzo 1884, per disposizione del prof. Tacchini, venne impiantato nella torre dell'Osservatorio del Collegio Romano un elettrografo Mascart a registrazione fotografica, al doppio scopo di studiare l'andamento ed il valore del potenziale elettrico dell'aria e di assecondare un voto emesso dalla Conferenza internazionale di elettricità che si era tenuta a Parigi poco tempo innanzi.

Il servizio di questo elettrografo, che è assai delicato e che presenta non piccole difficoltà perchè proceda a dovere, venne affidato in principio al prof. Chistoni e poi in varie epoche a me ed al prof. Agamennone. Quest'ultimo anzi vi apportò delle miglierie considerevoli, che lo resero più spedito e più regolare. Dal marzo 1884 il servizio fu continuato, con alcune poche interruzioni imposte dalla necessità di varie circostanze, fino al luglio 1891, dopo il qual tempo l'elettrografo venne trasferito nell'Osservatorio geodinamico di Rocca di Papa, dove attualmente trovasi e dove è stato da me tenuto in azione per un anno.

Il prof. Tacchini, in una Nota letta all'Accademia nella seduta del 1° giugno 1884, comunicò i primissimi risultati che si erano avuti coll'elettrografo nei mesi di aprile e maggio del medesimo anno, e ne riferì anche nella successiva riunione tenutasi a Parigi.

Ora io ho l'onore di presentare all'Accademia le seguenti conclusioni ottenute dallo spoglio delle curve giornaliere del potenziale elettrico dell'aria a Roma.

1° Di tutte le 365 curve giornaliere di ogni anno, una metà appena presentano un andamento regolare evidentemente sottoposto ad una legge; le altre presentano un andamento affatto saltuario e del tutto bizzarro.

2° Le curve che conservano la regolarità in tutto il periodo diurno si mantengono costantemente al di sopra dell'asse delle ascisse, cioè rappresentano un potenziale costantemente positivo.

3° Delle curve irregolari, alcune, circa una metà, rappresentano un potenziale costantemente positivo, mentre per l'altra metà sono costituite in tutto od in parte del periodo diurno, da larghissime oscillazioni al disopra ed al disotto dell'asse delle ascisse, cioè rappresentano enormi oscillazioni del potenziale fra i campi positivo e negativo.

4° Mentre i potenziali positivi delle curve regolari si mantengono entro il campo della zona di carta sensibile, ossia entro il campo in cui si estende

la possibilità di far misure coll'elettrografo Thomson-Mascart, i potenziali negativi, invece vanno completamente fuori del campo; od in altre parole mentre i potenziali delle curve regolari, che, come abbiamo detto, sono sempre positivi, raggiungono i valori di poche decine di volta, i negativi delle curve irregolari superano i valori di centinaia e di migliaia di volta. Sono rarissime eccezioni i casi in cui il potenziale negativo rimanga entro il campo di misura.

5° Dall'esame delle curve regolari si deduce assai chiaramente il fatto che il potenziale elettrico presenta durante il giorno due massimi e due minimi, e questi si debbono distinguere in un massimo principale, un massimo secondario, un minimo principale ed un minimo secondario.

6° Il massimo principale segue di due ore ed un quarto circa il tramonto apparente del sole, il secondario oscilla fra le ore 7 e le 9.

7° I minimi principale e secondario oscillano senza legge ben determinata, il primo fra le ore 2 e le 4, il secondo fra le 13 e le 15.

8° I valori del potenziale sono assai maggiori d'inverno che di estate. Così la media dei massimi principali di quattro anni d'osservazioni (1887-90) è di 80 volta per i mesi di dicembre, gennaio, febbraio, di 42 volta per i mesi di giugno, luglio, agosto. E la media dei minimi principali, per il medesimo periodo, è di 28 volta per i tre mesi d'inverno e di 20 volta per i tre mesi di estate. Risulta da ciò che anche le escursioni diurne del potenziale sono maggiori d'inverno che di estate.

9° I massimi valori del potenziale, per quanto concerne almeno il periodo quadriennale da me preso in esame, si manifestano nel mese di dicembre in cui la media mensile dei massimi principali raggiunge il valore di 105 volta.

Mi riservo di far conoscere all'Accademia con l'altra Nota le relazioni che passano fra i fenomeni meteorici ed i fenomeni elettrici, ed i confronti fra il potenziale elettrico dell'atmosfera a Roma all'altezza di 50 metri sul livello del mare, e quello dell'atmosfera a Rocca di Papa all'altitudine di 770 metri.

Paleontologia. — *Intorno agli avanzi di Coccodrilliano scoperti a San Valentino (provincia di Reggio Emilia) nel 1886.* Nota del dott. VITTORIO SIMONELLI ⁽¹⁾, presentata dal Socio CAPELLINI.

Nel volume V del *Bullettino della Società geologica italiana* il prof. Gustavo Uzielli dava notizia di un cranio di coccodrilliano, scoperto dal sig. Antonio Gazzetti sulla riva sinistra del Rio Marangone, affluente del Tresinaro, nelle vicinanze di S. Valentino (prov. di Reggio Emilia). Dopo una sommaria descrizione dell'interessante esemplare e del luogo in cui fu rinvenuto, conclu-

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Geologia dell'Università di Parma.

deva l'Uzielli essere « il cranio di S. Valentino certamente quello di un *Crocodylus*, ma certamente da riferirsi a una specie nuova di grandi dimensioni » ⁽¹⁾.

Esposto a Bologna nella mostra emiliana del 1888, fra i prodotti delle industrie chimiche ed estrattive, quel fossile fu esaminato dal senatore Capellini, il quale ebbe occasione poco dopo di ricordarlo nei *Cenni bibliografici sui resti di coccodrilli fossili in Italia* premessi alla magistrale monografia del *Tomistoma calaritanus* ⁽²⁾. « Facilmente mi persuasi, scriveva allora il Capellini, che occorrerebbe lavoro lungo e non facile per liberare quelle ossa dalla roccia nella quale sono impegnate, dopo di che se ne potrebbe fare uno studio accurato. Riguardo alla provenienza non è facile d'indovinarla, e potrebbe anche darsi che si trattasse di un giacimento cronologicamente poco diverso da quello dal quale derivano i tronchi di Cicadee fossili raccolti erratici nel Reggiano, e dei quali si hanno belli esemplari nella collezione dell'Ab. Ferretti e nel Museo di Reggio ». Posteriormente il Capellini stesso confermava la sua opinione e dichiarava che uno studio accurato di quel rettile sarebbe riuscito di grande importanza per la geologia italiana ⁽³⁾.

Nel terzo volume del trattato di paleontologia del Von Zittel si tornò a far menzione del coccodrilliano di Reggio; che ritenuto spettante alla sezione *Brevirostres* degli *Eusuchia*, venne ascritto al gen. *Crocodylus* Laurill., e fu indicato come pliocenico, ossia come « le crocodile fossile le plus récent que l'on connaisse jusqu'à présent en Europe » ⁽⁴⁾.

Per la cortese intromissione del sig. Goffredo Guazzi di Reggio, ottenni che il sig. Carlo Gazzetti, attuale possessore del pregevole avanzo, consentisse a lasciarlo per breve tempo in deposito nel Gabinetto di Geologia della Università di Parma. Ebbi modo così di lavorare col bulino intorno alle ossa, per liberarle dalla roccia quel tanto che si poteva senza compromettere l'integrità dell'esemplare: di farne ricavare buoni modelli dall'abilissimo preparatore dell'Istituto Geologico di Bologna, sig. Antonio Agostini, che la inesauribile benevolenza del senatore Capellini mise per qualche giorno a mia disposizione: di prendere direttamente sull'originale nuove misure, disegni, fotografie.

(1) Uzielli G., *Sopra un cranio di coccodrillo trovato nel Modenese*. Boll. della Soc. Geol. It., vol. V, fasc. 3°, p. 360. Roma, 1887.

(2) Capellini G., *Sul coccodrilliano garialoide (Tomistoma calaritanus) scoperto nella collina di Cagliari nel 1848*. Mem. della R. Acc. dei Lincei, serie 4ª, vol. VI, p. 8. Roma, 1890.

(3) Capellini, *Ichthyosaurus campylodon e tronchi di Cicadee nelle argille scagliose dell'Emilia*. Mem. della R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna, ser. 4ª, T. X, p. 244. Bologna, 1890.

(4) Zittel K. A., *Traité de Paléontologie*, Trad. fr. par le Dr. Ch. Barrois P. I, T. III, p. 675. Paris, 1893.

Una occasione come questa non è facile si ripeta, ora che il fossile è tornato a San Valentino, dove rimarrà sottratto all'esame degli studiosi, se pur non andrà man mano deteriorandosi. E perciò m'induco a far pubblici i risultati delle osservazioni eseguite nel favorevole incontro, malgrado riconosca, io per primo, che la insufficiente preparazione e la scarsità dei mezzi di studio mi hanno impedito di profittare della circostanza come avrei voluto e dovuto.

Com'era noto pei cenni descrittivi pubblicati già dall'Uzielli, nell'esemplare di S. Valentino è conservata la sola porzione rostrale del cranio, in-



FIG. 1 ($\frac{1}{4}$)

sieme a parte considerevole della mandibola. L'una e l'altra mantengono la rispettiva posizione originaria, e aderiscono tenacemente mercè la roccia interposta, che non volli tentar di rimuovere. A vederlo di sopra (fig. 1), il rostro si presenta triangolare allungato, il contorno esteriore dei mascellari seguendo due linee quasi rette, che divergono fra loro di poco più di 15° ; è profondamente logoro nella parte anteriore, ma si vede bene che finiva rotondato, senza offrir traccia di espansione terminale o di strozzature premascello-mascellari; una frattura trasversale, che ha interessato anche la mandibola, lo tronca posteriormente, riducendone la massima lunghezza a 47 centimetri.

Danneggiato com'è su gran parte della superficie, il rostro non lascia troppo facilmente discernere i precisi confini delle ossa che concorrono a formarlo. Si può tuttavia, profittando di certi indizi di suture, di tenui diversità di compattezza e di colorito, determinare approssimativamente il limite fra mascellari, premascellari e nasali, e ritrovare la posizione e il contorno della

narice esterna.

È fuor di dubbio che corrisponda ai nasali l'angusta zona pianeggiante interposta fra i mascellari nella regione mediana del rostro, e prolungata per circa 235 mm., con una larghezza massima di 30 mm. I margini esterni dei nasali, paralleli fra loro per un tratto non inferiore a 140 mm., convergono

in avanti formando un angolo acuto, il cui vertice dovea pervenire fino a breve distanza dalla sinfisi premascellare, e certamente oltrepassava il margine posteriore della narice esterna. Anche posteriormente i margini dei nasali si accostano l'uno all'altro, e sembra si fondano coi lati dell'osso stiliforme, assai mutilato, che si trova nel prolungamento dei nasali stessi, e che forse corrisponde all'apofisi anteriore del frontale.

Nel quarto anteriore i nasali son fiancheggiati dai premascellari, che con le estremità affilate dei loro prolungamenti posteriori giungono fino a 115 mm. dall'apice del rostro. Da questo punto la sutura premascello-mascellare sembra seguire una curva leggermente sigmoidea, che scende obliqua in basso e in avanti, sino all'intervallo fra il 2° e il 3° dente superiore. In mezzo all'area limitata lateralmente da queste suture, e parzialmente invasa dal prolungamento dei nasali, è accennato il contorno della narice, che si può ritenere fosse ovale e avesse trasversalmente un diametro di circa 50 mm. — Non è rimasta alcuna traccia di foro incisivo.

Uno spigolo che corre quasi orizzontalmente sui due lati del rostro (fig. 2), mantenendosi a poca altezza sul margine alveolare, divide nei mascellari la faccia superiore più larga, leggermente convessa, inclinata di 45°-50° verso l'esterno, dalla faccia laterale che scende quasi verticalmente. La faccia superiore ha una larghezza massima di 10 centimetri fra lo spigolo anzidetto

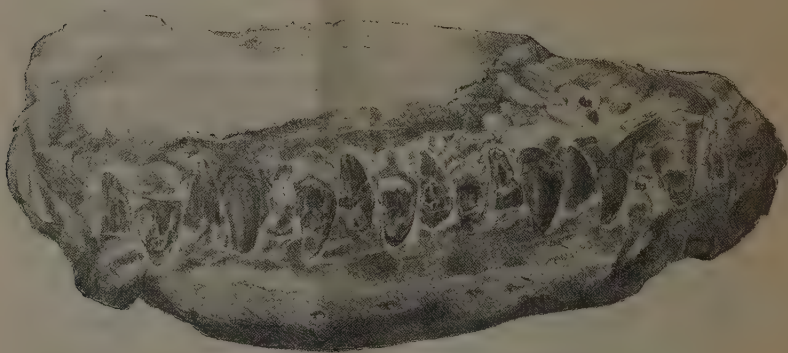


FIG. 2 (1/4)

e la sutura coi nasali; mentre fra lo spigolo e il margine alveolare la faccia laterale non si estende per più di tre centimetri. A partire dalla sutura coi premascellari, la massima lunghezza di ciò che rimane dei mascellari non supera i 33 centimetri.

Posteriormente, a circa 29 centimetri dall'apice, i margini interni dei mascellari, che fino a quel punto si erano mantenuti paralleli all'asse longitudinale del rostro, divergono in modo, che prolungati in avanti formerebbero

un angolo di 45°; lo spazio che così lascian libero è bipartito dalle estremità posteriori dei nasali e poi da quello che apparisce come prolungamento stili-forme del frontale. Ai lati di quest'ultimo ogni traccia d'osso è scomparsa.

Nella mandibola, robustissima, è conservata completamente la regione sinfisaria, con piccola parte dei due rami liberi. Si estende la prima per circa 33 centimetri in lunghezza, fino alla trasversale che passa fra l'8° ed il 9° dente, e raggiunge quivi una larghezza di 17 centimetri. È distintissimo il solco sinfisario, profondo quasi un centimetro. Non ho potuto accertare se nella costituzione della sinfisi prendano parte elementi spleniali.

Le facce laterali delle ossa dentarie, unite alla faccia inferiore con una curva regolarissima, convergono in avanti seguendo l'andamento già osservato nei mascellari superiori. L'altezza delle ossa medesime diminuisce lentamente dall'innanzi all'indietro, per modo che se al settimo dente raggiunge i 75 mm., al quarto non è più che di 60 mm. Il margine alveolare è fortemente ondulado, al pari di quello dei mascellari superiori.

Tutte le ossa, così del rostro come della mandibola, anche nei punti dove son meglio conservate, non presentano alcuna traccia di veri ornamenti.

Per la dentatura del nostro coccodrilliano l'Uzielli indicava la formula $\frac{.... 10 - 10}{.... 8 - 8}$; io trovo invece, tuttora in posto o chiaramente

indicati dagli alveoli, undici denti per ciascun lato della mandibola, due sopra ognuno dei premascellari e nove per ciascun mascellare superiore. In ciascuno degli intervalli che separano i denti inferiori s'intercala, riempiendo completamente l'intervallo stesso, uno dei denti superiori: e come i primi si adattano con le punte nelle depressioni interalveolari della faccia esterna dei mascellari, così fanno i secondi rispetto alla faccia esterna della mandibola. Quanto alla forma, le corone son tutte conico-compresse, un po' curve all'indietro, fornite anteriormente e posteriormente di carene affilate. Delle due facce loro, par che l'esterna sia costantemente la meno convessa. La superficie è ornata di strie longitudinali finissime, e i margini, osservati con la lente, appariscono minutamente crenulati. Alcuni alveoli lasciano vedere nell'interno i denti di sostituzione.

La grandezza dei denti cresce abbastanza regolarmente dall'innanzi all'indietro, come si può rilevare dall'annessa tabella, dove ho raccolte le misure relative insieme ad altre che non sono indicate nel testo.

Lunghezza complessiva del frammento	cm.	47
Altezza " " nel piano che passa per il		
	decimo dente superiore .	" 21
" " " nel piano che passa per il		
	sesto dente superiore .	" 20
Larghezza del rostro al decimo dente	"	20
" " sesto "	"	15,5

Distanza dall'apice del rostro al margine posteriore della narice est. "	8
" " " all'estremità posteriore dei premaxillari "	13
" " " all'angolo posteriore tra i maxillari "	29,5
Altezza della corona del nono dente superiore sinistro. . . . "	5,6
Larghezza della base della corona del nono dente superiore sinistro "	3
Altezza della corona del sesto dente sup. sinistro "	5
" " quarto " destro "	3,6
Profondità dell'alveolo del " " sinistro "	7,2
Diametro " " " " " " " " "	2,6

Con un rostro, una mandibola e denti cosiffatti, il coccodrilliano di San Valentino non può entrare, mi sembra, in alcuna delle famiglie note di *Eusuchia* (*Mesosuchia* ed *Eusuchia* di Huxley), a muso corto. È bensì vero che ha in comune con questi un carattere di grande importanza: il prolungarsi dei nasali fino alla narice esterna, traverso la quale costituivano forse un setto mediano come negli alligatori viventi. Ma, d'altra parte, negli eusuchi brevirostri si trova che il muso è più depresso, assai meno estesa (generalmente) la sinfisi mandibolare, costante la ondulazione più o men pronunziata dei lati del rostro, come costante è la ineguaglianza della forma nei denti. Anche si deve notare, nella mascella superiore di tutti i brevirostri attuali ed in parecchi di quelli estinti, la presenza di scanalature o di fossette destinate a ricevere taluni denti anteriori della mandibola; disposizione che non ha certo riscontro nell'esemplare di cui ci stiamo occupando.

Ma nemmeno è facile trovar posto al nostro fossile fra i coccodrilliani a muso allungato. Un carattere che si ritiene di molto valore nella sistematica degli *Eusuchia*, ci permette di escludere fin da principio le quattro famiglie dei teleosauridi, dei macrorinchidi, dei rincosuchidi e dei garialidi; nelle quali tutte le ossa nasali rimangono separate dagli intermaxillari mediante un intervallo assai lungo (teleosauridi, garialidi) o penetrano con la sola punta fra le estremità posteriori degli intermaxillari stessi (macrorinchidi, rincosuchidi) senza mai pervenire fino alla narice esterna. Ridotti a cercare fra i soli metriorinchidi, non possiamo non fermarci per un momento sul genere *Plesiosuchus* Owen (*Steneosaurus* p. p. Hulke) che al pari del coccodrilliano di Reggio ha i nasali prolungati in avanti sino a penetrare oltre il margine posteriore della narice. E approfittando, per il confronto, del bel cranio di *Plesiosuchus Manseli* di Kimmeridge, illustrato dall'Hulke nel 1870 ⁽¹⁾ e ripreso in esame dall'Owen nel 1881 ⁽²⁾, rileviamo, oltre alla già citata, numerose ed importanti analogie; tali la forma generale del rostro, identica nei due casi: l'andamento rettilineo dei margini laterali del rostro

(1) Hulke S. W., *Note on a Crocodilian Skull from Kimmeridge Bay*. Quart. Journ. Geol. Soc. Vol. XXVI, p. 167, pl. IX. London 1870.

(2) Owen R., *On the cranial and vertebral characters of the crocodilian genus Plesiosuchus*. Ibid. Vol. XL, p. 153, 1884.

stesso, l'uniformità che domina nei denti, il numero limitato di questi, la mancanza di vere e proprie sculture ornamentali nella superficie delle ossa.

Accanto alle analogie sorgono però dissomiglianze notevoli. Così nel rettile di Kimmeridge affatto diversa è la forma dei nasali, che disposti, quasi direi, come i cristalli di selenite nel geminato a ferro di lancia, divaricano posteriormente di 45-50° i loro margini interni per abbracciare i larghissimi frontali; i premaxillari sono più estesi, e portano tre denti per ciascuno, invece di due: le corone dei denti sono più strette e più allungate. Altre differenze mi sembra scorgere nella mandibola: ma taccio di queste, perchè la descrizione e la figura date dall'Hulke ⁽¹⁾ non si prestano a paragoni esatti e concludenti.

Parmi da ciò che ho esposto poter concludere, che il coccodrilliano di San Valentino, senza rientrare precisamente nel genere *Plesiosuchus*, rappresenti un derivato di quei metriorinchi giurassici, che ad un tempo partecipavano di alcuni caratteri propri agli eusuchi longirostri e di altri peculiari dei brevirostri. Esso dovrebbe forse esser considerato come tipo di un nuovo genere, pel quale (se non sapessi che nel mio caso la proposta di un nome nuovo altro non è che una ingenua confessione d'ignoranza) proporrei volentieri la denominazione « *Capellíniosuchus* » in omaggio all'illustre scienziato cui siamo debitori di tanta parte delle nostre conoscenze intorno ai vertebrati fossili d'Italia. Aggiungerei per la specie il nome di *mutinensis*, che ricorderebbe la regione ove fu scoperto l'interessante esemplare.

Circa l'originario giacimento del nostro coccodrilliano, supposeva l'Uzielli fosse da ritenere eocenico o miocenico, il pliocene ed il quaternario « essendo probabilmente da escludersi per ragioni locali altimetriche » ⁽²⁾. L'opinione del Capellini, da me già citata in principio, è che il fossile abbia la provenienza stessa dei tronchi di cicadeoide scoperti nel Reggiano, o, in altre parole, che venga dalle argille scagliose; e questa opinione mi sembra pienamente confermata dall'esame della roccia che tuttora aderisce alle ossa.

Il materiale grigiastro, ruvido al tatto, abbastanza duro e tenace, che riempie lo spazio tra i due rami della mandibola, potrebbe ricordare al primo aspetto, certe marne sabbiose indurite o certe molasse neogeniche. Ma nelle sezioni sottili esso apparisce come un aggregato di minute sferule giallognole, a struttura fibroso-raggiata, fornite di un involucro pur fibroso-raggiato, ma senza colore. Le sferule mostrano a luce polarizzata la croce oscura, con le branche parallele alle sezioni principali dei nicol incrociati, e si sciolgono con effervescenza nell'acido cloridrico. Dopo il trattamento con l'acido, della laminetta osservata più non rimane che uno scheletro argilloso, formante

⁽¹⁾ Hulke J. W., *Notes on some Fossil remains of a Gavial-like Saurian from Kimmeridge Bay*. Ibid. Vol. XXV, p. 390, pl. XVII, 1869.

⁽²⁾ Op. cit., p. 360.

come un reticolato a grandi maglie. Meno la grandezza delle sferette calcaree, assai minore nel caso nostro, questo materiale corrisponde completamente ad una roccia che fa non di rado la sua comparsa nell' Emilia (per esempio ai *calanchi* di Ozzano nel Bolognese) fra i rottami e gl' inclusi svariatissimi che si rinvencono entro le argille scagliose ⁽¹⁾.

Sotto a certi punti di vista le argille scagliose presentano, anche al dì d'oggi, più di un problema insoluto. Ma sopra il significato cronologico dei resti animali e vegetali che di tratto in tratto si vanno in esse scoprendo, non v'è più luogo a discussioni o ad equivoci. Dagli *Ptychodus* di Vernasca e del Santerno all' ittiosauro di Gombola, dagli *Inoceramus* e dalle *Schloenbachia* alle superbe cicadeoidee del Bolognese e del Reggiano, accennano tutti chiaramente al cretaceo. Cretaceo quindi si può ritenere anche il rettile di San Valentino, che così viene ad essere, non il più recente coccodrillo d' Europa, ma il più antico coccodrilliano finora scoperto in Italia.

Patologia. — *Una polmonite sviluppatasi e guarita sulla vetta del Monte Rosa (altezza 4560 metri).* Nota del dott. VITTORIO ABELLI, Capitano medico, presentata dal Socio A. MOSO.

Nel 1894 fui invitato dal prof. A. Mosso a far parte della spedizione che egli stava organizzando per studiare la fisiologia dell'uomo sul Monte Rosa. Dopo una serie di studi preliminari che durarono circa un mese, mentre eravamo nella capanna Regina Margherita, a 4560 m. di altezza, capitò che uno dei nostri compagni si ammalò di polmonite. Pubblicando la storia di questo caso raro di una malattia svoltasi e guarita a così grande altezza, ricordiamo le inquietudini e l'ansietà di quei giorni, sperando che la ristrettezza del luogo, e le difficoltà che dovemmo superare, ci serviranno di scusa se questo studio clinico non è riuscito completo quanto avremmo desiderato.

Ramella Pietro, abitante in Oropa, è un giovane alpigiano dell'età di 22 anni, pesa 62 chilogr. ed è alto m. 1,62. La conformazione del suo corpo è regolare. La costituzione sua robusta, benchè abitualmente sia alquanto pallido. Da ragazzo soffrì di un'otorrea doppia e non ricorda altri fatti anamnestici degni di nota. Nell'organizzare la spedizione al Monte Rosa, avendo bisogno di gente robusta che resistesse ai disagi e alle fatiche, scegliemmo col

¹ In una lettera che Th. Fuchs scriveva da Vienna al compianto amico dott. Angelo Manzoni, il 28 ottobre 1880, trovo, a proposito di questa roccia, il cenno seguente:

« Oolitiches Gestein aus den *argille scagliose*. — Sehr sonderbares Gestein! Der Kern der Kugelchen scheint Sand zu sein, der strahlige Kranz ist nach der Untersuchung D.^r Berwerth's Kohlensaurer Kalk. Das Ganze scheint mir ein Art Pisolithbildung zu sein ».

prof. A. Mosso con ripetuti sperimenti, uno per uno quelli che desideravano far parte della nostra carovana.

Per dare una prova della robustezza del giovane Ramella, ricorderò l'esempio di una della marcie che egli fece nel periodo di allenamento, quando ci esercitavamo con delle marcie di prova nella pianura e nelle prealpi.

Il giorno 5 luglio 1894 partì da Ivrea alle ore 17 con alcuni compagni, portando sulle spalle uno zaino che pesava circa 15 chilogrammi, ed arrivò a Gressoney St. Jean alle ore 7 ant. del giorno successivo. Mi ero recato col prof. A. Mosso ad aspettare la comitiva un'ora sotto a Gressoney St. Jean. Quivi trovammo che il Ramella aveva la temperatura rettale di $37^{\circ}4$, polso 98, respiro 25 al minuto; era cioè in condizioni eccellenti e si continuò poco dopo per Gressoney la Trinité, dove si arrivò alle ore 10. Fu dunque una marcia di circa 12 ore senza tener conto delle fermate, con un dislivello di 1400 metri, portando circa 15 chilogrammi nello zaino sulle spalle. — Con altre marcie eguali fatte nella pianura tra Montanaro e Torino ci eravamo assicurati della resistenza alla fatica e della robustezza del Ramella.

Mentre noi eravamo da alcune settimane sui ghiacciai del Monte Rosa, mandammo ad avvertire il Ramella, perchè raggiungesse la nostra comitiva, trovandosi egli ad Ivrea. Il giorno 10 agosto 1894 Ramella partì alle 7 ant. col treno; giunto a Pont St. Martin si incamminò a piedi alle ore 8 ed arrivò alle 17 a Gressoney St. Jean. Quivi dormì e partito con alcuni compagni ed una guida alle ore 6, arrivò alle 17,30 alla Capanna Gnifetti (altezza 3620 m.) dove dormì bene. Il giorno successivo che fu il 12 agosto partì alle ore 5,30 dalla Capanna Gnifetti portando, come già aveva fatto il giorno precedente, un sacco di pane sulle spalle del peso di circa 20 chilogrammi. Durante tutto il viaggio sopra il ghiacciaio anche nelle salite più faticose non diede alcun segno di stanchezza anormale. Anche nell'ultima parte della salita che è la più ripida e difficile (quantunque tre persone della nostra comitiva fossero andate incontro alla piccola carovana come si faceva sempre per dare aiuto e portare ristoro con un po' di vino caldo) il giovane Ramella non volle essere aiutato, e portò il sacco del pane fino alla capanna Margherita. Arrivarono alle 9.12 ed erano in quattro. Il tempo era sereno ed il vento forte. La pressione barometrica 440 mm., la temperatura dell'aria all'ombra — 9° .

Appena la comitiva entrò nella capanna, ciascuno di noi, essendo in quattro medici, prese una di queste persone in esame per conoscere i fenomeni della fatica e studiare le modificazioni che presenta l'organismo appena giunto a quell'altezza. Il giovane Ramella capitò in osservazione al professore Ugolino Mosso. Dal giornale delle osservazioni, copio la parte che si riferisce alle prime ore dopo il suo arrivo nella capanna Margherita.

« Pietro Ramella è giunto alle ore 9.12, si sente bene, non ha male di capo, ma è molto stanco. La faccia alquanto cianotica, le mani assai fredde.

Tolte le scarpe e le calze, trovati i piedi in stato normale, si avviluppano in una coperta di lana: e subito Ramella si corica su di un materasso.

Ore 9,18. Polso 110. Respiro 25. Temperatura rettale 37°,6.
 " 9,27. " 102. " 20. " " 37°,05.
 " 9,45. " 110. " 20. " " 37°,0.
 " 17,50. " 120 a 124. Resp. 26. Temperat. rettale 39°. Accusa

male di capo e tendenza al vomito; essendo molto depresso gli amministriamo 10 centigr. di cloridrato di cocaina in mezzo bicchiere di vino di Marsala. La cianosi è cresciuta, compaiono i brividi ».

Nella notte cresce ancora la febbre, e solo nel giorno successivo, in seguito all'esame dei polmoni, esprimo il dubbio che si tratti di una polmonite.

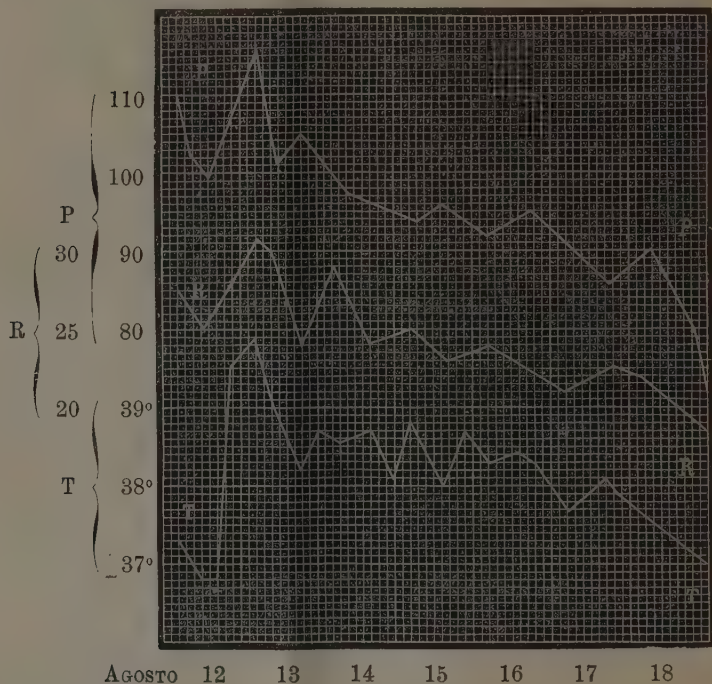
Nella seguente tabella sono raccolte le ossevizioni fatte durante la malattia :

Giorni	Ore	Polso	Respiro	Temperatura rettale	OSSERVAZIONI
Agosto					
12	21 —			39,5°	Continua la forte cefalea, la respirazione è periodica, cioè si alterna un certo numero di respirazioni superficiali, con una o due inspirazioni profonde.
13	6,20	118	32	39,9°	Respiro vescicolare da per tutto, eccetto che alla base del torace, a destra e posteriormente, dove è indeterminato. — Non si avverte l'urto della punta del cuore: area di ottusità cardiaca aumentata — toni non alterati ma debolissimi, polso debole e piccolo, non percettibile alla radiale. Alla base del torace a destra e posterior. odonsi rantoli crepitanti, ipofonesi alla percussione, leggero aumento del fremito vocale. Assenza completa di tosse; respiro periodico, cefalea frontale intensa, cianosi diffusa marcatissima, assopimento, lingua leggermente patinosa.
	9,45	102	30	39,5°	
	12 —			38,9	
	16,30			38,6	
	17 —	104	24	38,5°	
	19 —			38,2	
14	7 —			38,7	Respiro bronchiale soffiante, alla base destra poster.; epistassi. Continua cefalea e assenza di tosse. Urina scarsa, densa, scura.
	10,30	98	29	38,6°	
	17,30			38,7	Continua la cefalea e l'assenza della tosse; broncoforia, rantoli crepitanti, aumentata l'ottusità sulla superficie che corrisponde alla sede della polmonite.
	21 —	96	24	38,1°	Respirazione periodica, ben manifesta.
15	6 —	94	25	38,8	Con rari e deboli conati di tosse punto rumorosa, si elimina un escreato pneumonico caratteristico, il quale emana un forte odore putrido, insopportabile allo stesso ammalato. La cefalea si è fatta più grave. Si amministra ½ gr. di fenacetina e una tazza di caffè forte.

Giorni	Ore	Polso	Respiro	Temperatura rettale	OSSERVAZIONI
Agosto	11 —			38,1 ^o	Calmata di molto la cefalea: il malato prende un tuorlo d'uovo con marsala, e dopo due ore un brodo all'uovo.
	16,30	96	23	38 [°]	
	21 —			38,7 [°]	Leggera cefalea: il malato è assopito; ha preso del vino caldo e del marsala.
	16 6 —	92	24	38,4 ^o	Nella notte continuò la cefalea, che è scomparsa stamane; il malato ha preso una tazza di caffè; accusa senso di peso, come se avesse dell'acqua nei condotti uditivi esterni, i quali però sono normali. — Escreato sanguigno: che si emette come sempre, facilmente, al primo conato di tosse.
	17 —			36,5 [°]	Si nota un erpete labbiale: è scomparsa la cefalea: il malato ha preso un brodo con uova, vino nero e marsala. Stette alzato due ore.
	21 —	95	22	38,3 [°]	Ritornò la cefalea per tre ore: il malato ha preso un brodo e vino nero.
	17 8 —	90	21	37,7 ^o	Il malato ha riposato nella notte: non ha cefalea.
	14 —			38 [°]	Malato tranquillo: ha preso una minestra. Espettorato diminuito e più chiaro.
	17 —	86	23	38,1 ^o	Sono scomparsi quasi completamente i sintomi locali: ritornata la respirazione vescicolare: cessati i rantoli crepitanti: espettorato quasi scomparso: polso filiforme, poco tastabile alla radiale: diminuita la cianosi.
	21 —			37,9 ^o	L'ammalato dice di sentirsi meglio: dorme tranquillo.
18	6,30	90	22	37,8 [°]	Ha riposato tutta la notte. Scarsissimo escreato muco-purulento.
	16,30	80	19	37,4 ^o	L'individuo è stato alzato 4 ore: ha mangiato: leggiera cianosi con pallore, polso filiforme e respirazione periodica.
19	7 —	64	18	36,8 [°]	
					In tutta la malattia non si ebbe mai dolore puntorio al torace.

Il tracciato qui annesso (fig. 1) segna il corso della temperatura del respiro e del polso durante la malattia del Ramella.

Il giorno 17 agosto, quando il miglioramento era decisivo, scrivo il tracciato del respiro. Collo sfigmografo del Marey non ci fu possibile ottenere un tracciato, tanto il polso era debole e filiforme. Avrei potuto tentare di scrivere il polso coll'idrosfigmografo del prof. A. Mosso che avevamo con noi nella capanna Margherita, ma mi parve inutile recare molestia al malato, perchè eccettuata la grande debolezza, la funzione del cuore e dei vasi sanguigni era normale.

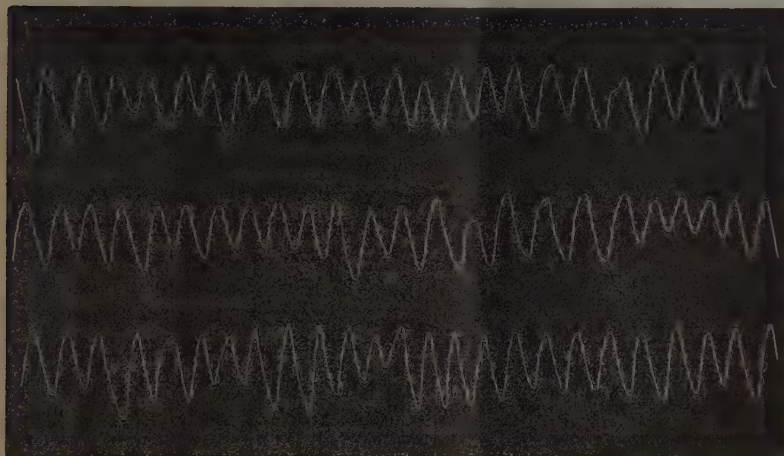


Tracciato della temperatura rettale linea T — Frequenza del respiro linea R — Frequenza del polso pure ad ogni minuto linea P. Sulla linea delle ascisse sono indicati i giorni della malattia.

FIG. 1.

Ciascuna linea del tracciato del respiro (fig. 2) comprende lo spazio di un minuto. La irregolarità nella frequenza e nella ampiezza dei movimenti respiratori è evidente. Mi sono assicurato con ripetute osservazioni che la respirazione in Ramella era più superficiale e più frequente che in tutti noi. Questo dipende dal sovrapporsi di due fattori che agiscono in senso inverso, quali sono la febbre ed il riposo, e forse la lesione stessa dei polmoni. Ad ogni

modo è interessante per la dottrina del male di montagna che in questo caso fosse meno grande l'ampiezza delle inspirazioni malgrado la pressione barometrica di soli 440 mm. e malgrado che per effetto della polmonite l'area respiratoria fosse più limitata del normale.



Tracciato della respirazione toracica di Ramella. Scritto il 17 agosto col pneumografo doppio di Marey. Ogni linea corrisponde ad 1 minuto.

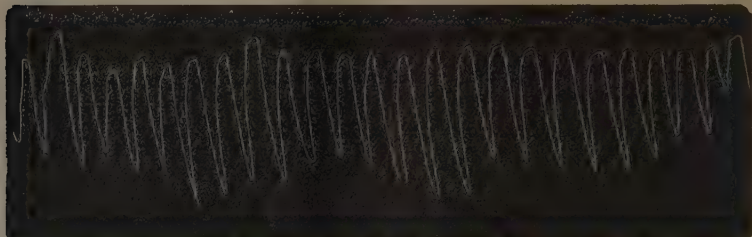
FIG. 2.

Qui la frequenza era maggiore del normale, ma la temperatura dell'organismo era anche superiore al normale, cioè di 38°. Si vede in questo caso una nuova prova della respirazione di lusso, l'esistenza della quale venne dimostrata dal prof. Angelo Mosso (¹). L'organismo, malgrado l'aria residua che rimane accumulata nei polmoni e che ad ogni inspirazione non si rinnova completamente negli alveoli, non fa sulla vetta del Monte Rosa delle inspirazioni più profonde del normale anche quando per effetto di una polmonite è divenuta minore l'area respiratoria dei polmoni; solo, forse per l'effetto prevalente della temperatura febbrile e per altre cause, si limita ad accelerare il ritmo della respirazione, mantenendo superficialissime le inspirazioni.

Per comprendere quanto fosse superficiale il moto del respiro nel giovane Ramella, riferisco per il raffronto un tracciato scritto nel medesimo giorno e collo stesso pneumografo in un'altra persona che era però alquanto più alta di statura. La lunghezza leva del timpano registratore e tutte le altre cose nella registrazione grafica del respiro erano eguali (fig. 3).

(¹) A. Mosso, *La respirazione periodica e la respirazione superflua o di lusso*. Memorie dell'Accademia dei Lincei, 1885.

Il dott. Noro di Pont St. Martin era venuto a farci una visita alla capanna Margherita. Egli giunse con una guida alle ore 9,5 del mattino dopo



Tracciato della respirazione toracica del dott. Noro. Scritto nella medesima ora colla medesima velocità del cilindro, e col medesimo pneumografo.

FIG. 3.

aver dormito la notte precedente alla capanna Gnifetti. Si riposò fino alle 2 e fu a quest'ora che scrivemmo il tracciato presente, dove si vede che la frequenza del respiro è la stessa che nel Ramella ed è assai più grande la profondità dei movimenti respiratori. Devo pure avvertire che il dott. Noro, malgrado il riposo, non era ancora ritornato alle condizioni normali e soffriva dell'eccitamento febbrile prodotto dalla grande stanchezza.

Un altro fatto degno di menzione è che la respirazione durante la malattia si mantenne periodica. Questo fenomeno che era comune in tutti noi durante il sonno si mostrò evidente anche nel Ramella, colla differenza che in lui i periodi erano costituiti da 10 o 12 respirazioni superficiali separate da una o due inspirazioni profonde. Lo studio della respirazione periodica a grandi altezze verrà trattato con maggiori particolari dal prof. Angelo Mosso.

La frequenza del respiro toccò il suo massimo nel secondo giorno di malattia, raggiungendo la frequenza di 32 inspirazioni al minuto; dopo andò successivamente e gradatamente diminuendo fino a 18 respirazioni al minuto. Nella pianura la frequenza media del respiro era in Ramella solo di 14 al minuto.

La frequenza del polso pure cominciò a decrescere dopo il secondo giorno scendendo, da 118 che fu nel giorno 13, fino a 64, senza raggiungere mai il minimo osservato nella pianura dopo il sonno, che fu di 50 pulsazioni al minuto. Durante tutto il soggiorno nella capanna Regina Margherita il polso fu piccolo e debole.

Caratteristico nel decorso di questa polmonite fu il decorso della temperatura, che anche nell'inizio arrivò solo vicino ai 40° (39°,9), oscillando nei giorni successivi fra 38°,8 e 38°,0. La pneumonite si risolse in settima giornata, e può considerarsi il decorso della febbre durante la medesima quasi come una lunga lisi.

La guarigione per lisi, abbastanza rara nella polmonite acuta, accenna ad un decorso anomalo, del quale dobbiamo discutere le cause. L'ipotesi che questa polmonite sia prodotta dal raffreddamento, non mi pare molto probabile; perchè in tale caso le polmoniti dovrebbero essere molto più frequenti tra gli alpinisti, mentre in generale non lo sono. Anzi per l'esperienza che ho delle Alpi, credo che le polmoniti siano nelle regioni elevate meno frequenti che nella pianura.

Sebbene manchi l'esame microscopico degli sputi, secondo ogni probabilità si tratta qui di una polmonite fibrinosa acuta. La tosse quasi mancante, — le qualità fisiche dell'escreato che aveva l'aspetto tipico, croceo, rugginoso, sanguigno, consistente e vischioso — la mancanza di altri sintomi caratteristici dei catarrhi bronchiali — ci fanno ammettere che si trattasse veramente di una infezione per il pneumococco del Fraenkel.

Appena diagnosticata la malattia, la prima domanda che ci siamo fatta fu, se il lasciare il malato a quell'altezza avrebbe aggravato le sue condizioni, o se invece la depressione atmosferica sarebbe stata favorevole al decorso della febbre e della polmonite. Nei due primi giorni ci spaventammo nel vedere crescere la cianosi e la depressione delle forze. Una terribile burrasca scoppiata in quell'epoca sulle Alpi, non ci lasciò neppure discutere sulla possibilità di uscire dalla capanna, e tanto meno di portare l'ammalato in basso.

La rapida defervescenza della malattia ci fece credere dopo che la rarefazione dell'aria abbia reso più benigno il decorso della polmonite. Certo il pneumococco ebbe una virulenza minore che esso non abbia generalmente nelle infezioni che succedono nella pianura. L'essere stato questo malato per una settimana in mezzo a noi, nell'ambiente stretto di una capanna male ventilata, senza che nessuno di noi si sia preso la sua malattia, prova che i bacilli non dovevano essere molto virulenti. È vero però che pochi malati furono curati con eguale attenzione; eravamo quattro medici tutto il giorno intenti ad occuparci di lui e a tenergli alto il morale. Se non fu possibile l'isolamento e dovemmo abitare e dormire vicino al malato, vennero messe in pratica tutte le precauzioni possibili, specialmente riguardo agli sputi che vennero sempre raccolti in vasi contenenti una soluzione di sublimato corrosivo. Ogni cosa che egli toccasse per mangiare o per bere, era dopo egualmente lavata nel sublimato corrosivo. Per tutte le altre cose che provenivano dal malato, vi era un mezzo di disinfezione assoluto e come nessuna clinica può adoperare. Aprendo una finestra della capanna Margherita verso sud, vi sta sotto alla profondità di 1500 metri, il ghiacciaio delle Vigne. Ciò che si gettava da quella finestra verso la valle della Sesia, scendeva a picco ad una distanza vertiginosa.

La risoluzione di questa polmonite per lisi può dipendere da ciò che fu meno attiva la virulenza dei germi, ma potrebbe anche darsi che dopo una invasione imponente la quale ci apparve piena di pericolo, la rarefazione dell'aria abbia giovato a diminuire la febbre e limitare il processo infettivo.

Patologia. — *Azione dell'aria rarefatta sulla virulenza del diplococco della polmonite.* Nota del dott. DESIDERIO KUTHY di Budapest, presentata dal Socio A. Mosso.

Il decorso anomalo di una polmonite, sviluppata e guarita a 4560 metri di altezza descritta dal dott. Vittorio Abelli ⁽¹⁾, mi fu di incentivo allo studio del quale ora presento i risultati.

Due furono i problemi che ho cercato di risolvere dietro invito del prof. Angelo Mosso. Prima cercai se l'infezione col pneumococco di Fraenkel venga modificata nel suo decorso mortale dalla rarefazione dell'aria corrispondente a quella che vi è sulla vetta del Monte Rosa. Secondo, se il pneumococco di Fraenkel tenuto nell'aria rarefatta e fuori dell'organismo animale, manifesta dopo, inoculandolo, la medesima virulenza.

Le prove seguenti vennero fatte esclusivamente sui conigli. L'infezione venne provocata per mezzo di culture purissime del pneumococco di Fraenkel somministratoci dal prof. Pio Foà.

Un apparecchio costruito dal prof. A. Mosso permetteva di mantenere indefinitamente gli animali nell'aria rarefatta alla pressione voluta, dando loro una corrente d'aria più che sufficiente ai bisogni della respirazione.

Questo apparecchio consiste in una pompa ad acqua per l'aspirazione, messa in rapporto colla condotta principale dell'acqua potabile. La pompa, funzionando sotto la pressione di circa quattro atmosfere, produce in una grande campana di vetro della capacità di 18 litri, la rarefazione dell'aria che occorre. Il bordo smerigliato di questa campana combacia con una tavola di marmo, e, servendosi del grasso, chiude ermeticamente. Nel collo della campana un tappo da passaggio a tre tubi. Uno di questi porta una chiavetta per regolare l'entrata dell'aria sotto la campana. Perchè il maneggio della chiavetta fosse più facile, erasi attaccato allo zipolo della chiavetta un'asticella di metallo lunga dieci centimetri. Con questa specie di manico applicato alla chiavetta, poterasi regolare meglio l'apertura dell'aria, in modo da mantenere quasi costante la pressione nella campana, mentre era continuo il passaggio della corrente. Un contatore esattamente calibrato della fabbrica Riedinger di Augsburg, messo prima della chiavetta, indicava i litri d'aria che passavano dentro alla campana, per sapere se la ventilazione era sufficiente ai bisogni del respiro. Un secondo tubo stabiliva la comunicazione colla pompa ad acqua. Su questo tubo di gomma a pareti spesse nel quale circola l'aria, era innestata per mezzo di un tubo a T una valvola a mer-

⁽¹⁾ Vittorio Abelli, *Una polmonite sviluppata e guarita sulla vetta del Monte Rosa.* Questi Rendiconti, p. 18.

curio. L'ufficio di questa valvola era di permettere l'entrata dell'aria, qualora per un'attività maggiore della pompa ad acqua, tendesse a prodursi un vuoto sotto la campana maggiore di quello da noi voluto. Anzi, per mantenere costanti le condizioni dell'esperienza, disponemmo l'efflusso dell'acqua dalla pompa e l'afflusso dell'aria nella campana, in modo che la valvola funzionasse quasi sempre. Questa valvola era costituita da un cilindro di vetro pieno di mercurio, nel quale un tubo di vetro che dava afflusso all'aria esterna affondava nel mercurio per l'altezza di 43 centimetri. Un altro tubo fisso ermeticamente accanto a questo nel collo del cilindro, senza che si affondasse nel mercurio, serviva a dare passaggio all'aria quando questa, dopo aver gorgogliato nel mercurio, entrava nel tubo di comunicazione colla pompa ad acqua. Il terzo tubo che usciva dal collo della campana, andava ad un manometro a mercurio per conoscere la pressione interna dell'aria nella quale doveva vivere per parecchi giorni un coniglio.

Tralascio la descrizione di altri particolari, come quelli richiesti per la alimentazione e pulizia degli animali.

Dentro alla campana vi era un grande cristallizzatore di un diametro poco inferiore a quello della campana. Un'assicella di legno con dei buchi serviva a mantenere il coniglio all'asciutto. A ciascun animale si dava una provvista d'erba sufficiente per le 24 ore, dopo il quale tempo, dovendosi fare la pulizia, l'animale veniva ricondotto per pochi minuti alla pressione ordinaria. Alcuni conigli vissero bene per intere settimane dentro questo apparecchio, mantenendoli ad una pressione di poco superiore a quella del Monte Rosa.

L'infezione veniva fatta colle solite regole e con colture fresche di 24 ore: esaminando sempre preliminarmente lo stato di purezza del brodo iniettato. La dose che somministravasi fu di 0,30 cc. fino ad 1 cc. ed iniettavasi colle note cautele nella vena marginale dell'orecchio. Solo una volta abbiamo iniettato 1 cc. trattandosi di una coltura meno fresca.

Prima di provare l'azione dell'aria rarefatta, mi assicurai del grado di esattezza col quale potevansi graduare le colture somministratemi dal prof. Foà.

Feci otto esperienze con colture differenti. Scegliendo due conigli eguali e del medesimo peso, iniettando a ciascuno la stessa dose di pneumococco, morivano nel medesimo tempo, essendo solo di poche ore la differenza che passava fra l'uno e l'altro.

Il fatto più importante in tale ricerche di controllo, fu che il coniglio più leggero moriva prima del suo compagno per la medesima dose, come appare dalla seguente tabella:

Esperienze di controllo per stabilire nei conigli normali il grado dell'azione letale delle colture di pneumococco, e la possibilità del raffronto per lo studio della virulenza delle colture.

Numero delle esperienze fatte in doppio	Conigli meno pesanti		Conigli più pesanti		Sopravvivenza dell' animale più pesante
	Peso dell' animale in grammi	Durata dopo subita l' iniezione	Peso dell' animale in grammi	Durata dopo subita la iniezione	
1	2460	30,0	2600	34,0	4,0
2	1850	24,5	1920	28,0	3,5
3	1680	33,5	1800	35,0	1,5
4	1700	15,0	2130	40,0	25,0

Risulta evidente la singolare esattezza della quale sono capaci queste ricerche batteriologiche. Eccetto la coppia n. 4, la differenza nell' epoca della morte non fu superiore, negli altri esperimenti, alle 4 ore.

Raffronto nella resistenza dei conigli alla infezione col pneumococco di Fraenkel, quando sono tenuti alla pressione atmosferica ordinaria di circa 740 mm. oppure alla pressione di 430 mm.

Dopo aver stabilito con una serie di esperienze preliminari che i conigli di grandezza media, cioè di circa 2 chil., morivano generalmente in 24 ore, quando si iniettava loro nelle vene 0,3 cc. di brodo nel quale erasi coltivato il pneumococco di Fraenkel, ci accingemmo allo studio comparativo dell' aria rarefatta per decidere se l' infezione pneumonica aveva un decorso più grave o meno nella pressione atmosferica diminuita.

Tabella delle esperienze fatte a 430 mm. di pressione barometrica e alla pressione normale.

Numero delle esperienze	Animale nell'aria rarefatta		Animale nell'aria comune	
	Peso del coniglio	Tempo del decorso dalla infezione	Peso del coniglio	Tempo del decorso dalla infezione
1	1920 gr.	morto in 27,0 ore	1860 gr.	morto in 33,0 ore
2	2110 "	" 29,5 "	2075 "	" 30,0 "
3 (1)	2170 "	" 15,0 "	2440 "	" 30,0 "
4	1950 "	" 24,5 "	1790 "	" 51,5 "
5	830 "	" 17,5 "	560 "	" 24,5 "
6	2050 "	" 28,5 "	2020 "	è sopravvissuto
7	2120 "	" 23,0 "	2055 "	morto in 21,0 ore
8	2140 "	" 34,0 "	2020 "	" 25,0 "
9	2110 "	" 80,0 "	2010 "	" 52,0 "

(1) L' animale nell'aria rarefatta è meno pesante.

Nella tabella precedente sono raccolti i risultati di nove coppie di esperienze fatte ciascuna con un paio di conigli eguali e colla medesima coltura di pneumococco, amministrata in dose uguale e contemporaneamente. Per rendere meno incerto il risultato, abbiamo messo il coniglio più pesante nell'aria rarefatta. Quantunque la differenza sia piccola, e quasi trascurabile, può valere come argomento per dire che i conigli nell'aria rarefatta riceverono in proporzione una quantità minore di pneumococchi e ciò nullameno morirono prima.

In sei casi i conigli nell'aria rarefatta morirono prima. In un caso, cioè nella sesta esperienza, il coniglio di controllo non morì. Nei rimanenti tre casi i conigli infetti messi nell'aria rarefatta vissero più lungamente che non quelli di controllo tenuti nell'aria normale.

Da queste esperienze appare che vi è poca differenza nel corso letale della infezione per il pneumococco di Fraenkel, sia che l'animale resti alla pressione normale, o alla pressione barometrica di soli 430 mm.

Considerando però che 6 su 9 degli animali sono morti prima quando erano tenuti nell'aria rarefatta, e che questi erano tutti più pesanti dei conigli di controllo conservati nell'aria normale, viene spontaneo il dubbio che la depressione atmosferica sia riuscita piuttosto dannosa anzichè utile a questi animali infettati col pneumococco di Fraenkel. Se pensiamo che nell'aria rarefatta la respirazione è più frequente e più debole l'azione del cuore, si comprende che un numero maggiore di animali abbia dovuto soccombere più presto nell'aria rarefatta che nell'aria normale.

Ma l'interpretazione dei risultati di questa prima serie di esperienze è così strettamente congiunta coll'altro problema che forma il titolo di questa Nota, che devo subito procedere alla esposizione delle esperienze che ho fatto per stabilire in modo speciale l'influenza dell'aria rarefatta sui microbi del Fraenkel.

Azione dell'aria rarefatta sulla virulenza del pneumococco di Fraenkel.

Il metodo che seguii è molto semplice. Due tubi da saggio contenenti una porzione eguale del medesimo brodo, vengono infettati nello stesso modo col sangue preso dal cuore di un coniglio morto per infezione col pneumococco di Fraenkel. Tutti due i tubi vengono subito messi nella stufa a temperatura costante del D'Arsonval. Uno di questi però viene tenuto ad una pressione inferiore all'atmosferica. A tale intento adoperai un grande matraccio di vetro della capacità di circa tre litri, che chiudevo ermeticamente nel collo per mezzo di un grosso tappo di caoutchouc, attraversato da un robinetto di vetro a tenuta perfetta del vuoto. Essendo il matraccio capovolto colla sua apertura rivolta in basso, introducevo prima il tubo da saggio nel collo del matraccio e dopo chiudevo col tappo di gomma in modo che il tubo da saggio poggiava col fondo su di esso.

Mettevo quindi il matraccio in comunicazione colla pompa ad acqua per mezzo di un tubo di gomma, e quando la pressione interna era di 440 mm., chiudevo il robinetto di vetro e mettevo il matraccio nella stufa a temperatura costante del D'Arsonval, che mantenevasi costante a 33°.

Prima di cominciare il raffronto della virulenza di queste colture, mi assicuravo per mezzo di un manometro che la chiusura era perfetta ed erasi mantenuta costante la pressione diminuita nel matraccio.

Feci 9 esperienze con 18 conigli. Le colture che adoperai erano state da 48 ore a 120 ore nella stufa del D'Arsonval. È inutile che io ripeta di aver preso tutte le precauzioni perchè i risultati fossero attendibili. La punta dello schizzetto veniva sterilizzata fra due iniezioni successive.

Nella seguente tabella trovansi raccolti i risultati di queste nove paia di esperienze.

Colture nell'aria rarefatta				Colture nell'aria normale		
Numero dell'esperienza	Peso del coniglio in grammi	Tempo della cultura in ore	Ora della morte dopo l'infezione	Peso del Coniglio in grammi	Tempo della cultura in ore	Ora della morte dopo l'infezione
1	2170	48	30,5	2250	48	28,0
2	1950	48	50,0	2210	48	29,0
3	1680	72	37,0	1780	72	29,5
4	1860	72	37,0	1880	72	29,0
5	2500	120	non morì	2540	120	45,0
6	1440	96	30-34 (*)	1760	96	30-34 (*)
7	2000	48	32,0	2160	48	32,0
8	1910	72	32,0	1940	72	36-40 (*)
9	2090	48	23,5	2160	48	25,0

(*) A mezzanotte erano vivi e in condizioni discrete, e furono trovati morti alle ore sei.

Risulta, dunque, che oltre la metà degli animali infettati colle colture dell'aria rarefatta sopravvisse a quelli delle colture normali, e ciò successe malgrado che avessimo infettato sempre i conigli meno pesanti colle colture tenute nell'aria rarefatta.

In una di queste esperienze, la 5^a, morì il coniglio di confronto colla coltura normale, e non morì il compagno infettato colla medesima coltura tenuta nell'aria rarefatta. Questa fu una delle colture più vecchie da noi adoperate, che era rimasta 120 ore nella stufa. Nell'esperienza 2^a il coniglio infettato colla coltura dell'aria rarefatta sopravvisse assai più a lungo all'altro infettato con coltura normale, di quanto non mi sia mai capitato nelle esperienze di controllo. Nella esperienza 6^a morirono i due animali

nella notte: la differenza probabile tra l'uno e l'altro non fu superiore alle 4 ore. Se però si considera che il coniglio normale pesava 320 grammi più dell'altro, anche in questo caso risulta una attenuazione del pneumococco.

Nell'esperienza 7^a gli animali morirono alla stessa ora: ma era alquanto più leggero quello infettato colla coltura tenuta nell'aria rarefatta.

I risultati di queste esperienze accennano ad una diminuzione della virulenza del pneumococco di Fraenkel, quando questo viene tenuto in un ambiente dove la pressione atmosferica corrisponde a quella che vi è sulla vetta del Monte Rosa. La differenza però è piccola, ed è maggiore prudenza in base a questi esperimenti il dire che la cosa è probabile anzi che l'affermare che sia dimostrata.

Per eliminare il dubbio che la minor virulenza del pneumococco di Fraenkel tenuto nell'aria rarefatta non dipendesse tanto dalla diminuita tensione dell'ossigeno, quanto dall'inquinamento per acido carbonico prodotto dalla respirazione del pneumococco, ho dovuto fare l'analisi dell'aria chiusa nel matraccio. Vi lasciai dentro due tubi infettati, in un'altra esperienza ne misi anche tre, e li lasciai per 48 ore. Per estrarre l'aria, essendo questa rarefatta, feci prima penetrare dentro il matraccio tanto mercurio quanto occorreva per ridurre la pressione interna al valore della atmosferica. Chiuso il robinetto capovolsi il matraccio, e ho raccolto nel modo solito l'aria per farne l'analisi col metodo di Hempel. Trovai 20,55 % di ossigeno e 0,2' % di CO₂. La differenza osservata nelle esperienze precedenti non è dunque prodotta da una modificazione che abbia subito l'aria del matraccio in seguito alla presenza dei tubi da saggio colle colture.

Queste esperienze istituite per illustrare il caso di una polmonite sviluppata e guarita con decorso anomalo sulla vetta del Monte Rosa, mi condussero, come era da aspettarsi, in un campo più vasto ed importante di studi. Non credo che altri abbia fatto delle ricerche sulla influenza che la diminuita pressione barometrica esercita sulla vita dei microbi patogeni. È un argomento che certo merita di essere meglio approfondito.

Due cose risultarono da queste ricerche preliminari: cioè, che i conigli muoiono più facilmente quando, dopo essere infettati col pneumococco di Fraenkel, stanno in un ambiente dove la pressione atmosferica corrisponde a quella del Monte Rosa. La morte più rapida succede, malgrado che le nostre esperienze accennino ad una virulenza minore del pneumococco quando questo si sviluppa nell'aria rarefatta.

Quest'ultimo fatto è tanto più importante venga confermato da altri, perchè fino ad ora erasi ritenuto che il pneumococco di Fraenkel appartenesse al gruppo degli organismi aerobi facoltativi, i quali vegetano bene in un mezzo ricco di ossigeno, ma che possono anche svilupparsi quando l'ossi-

geno viene ad essere deficiente. Certo avrei dovuto, per completare questo studio, fare delle ricerche dove la tensione dell'ossigeno fosse normale, e diminuita solo la pressione atmosferica, servendomi di mescolanze di azoto ed ossigeno. Di queste ed altre indagini complementari spero di occuparmi in seguito.

Ritornando al caso della polmonite sviluppatasi e guarita sul Monte Rosa, che fu l'origine di questo mio studio, credo che risulti come cosa molto probabile essere stata l'infezione nel giovane Ramella meno intensa per l'attenuazione del pneumococco dovuta alla rarefazione dell'aria: ma che il decorso della polmonite fu più grave in causa alla depressione atmosferica, malgrado la mitezza della infezione.

CONCORSI A PREMI

Al concorso del premio SANTORO, scaduto col 30 giugno 1896, fu presentato il seguente lavoro:

CELLORE LORENZO. *Estensività della produzione agricola.*

CORRISPONDENZA

Il Prof. G. GRABLOVITZ inviò al Segretario una bellissima fotografia contenente un diagramma ottenuto dai pendoli orizzontali, con masse di 12 chilogrammi e con l'amplificazione meccanica di 1:8. La fotografia rappresenta il diagramma, in grandezza naturale, del terremoto, pur troppo celebre, giapponese del 15 giugno 1896. È forse la prima volta, che un fenomeno proveniente da tale distanza, si trova riprodotto con tanta nitidezza.

Annunciano l'invio delle proprie pubblicazioni:

Il R. Istituto di studi superiori di Firenze; la R. Accademia delle scienze di Stockholm; l'Accademia delle scienze di Cracovia; le Società di scienze naturali di Karlsruhe e di Elberfeld; la Società zoologica di Londra; la Società scientifica di Santiago; il Museo Teyler di Harlem; la Biblioteca nazionale di Rio de Janeiro.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La Società di scienze naturali di Emden; la Società geologica di Manchester; il Museo di zoologia comparata di Cambridge Mass.; gli Osservatori di Lisbona e di Edinburgo; la Scuola politecnica di Delft.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

dal 7 giugno al 5 luglio 1896.

Atlas geologiczny Galicyi. V. Krakow, 1895. 8°.

Atti dell'Istituto Botanico dell'Università di Pavia redatti da G. Briosi.
2^a ser., vol. III. Milano, 1894. 8°.

Beobachtungen der russischen Polarstation an der Lenamündung. I Th. Astron.
und magn. Beob. 1882-84. L. S. Petersburg, 1895. 4°.

Berlese A. — Ricerche sugli organi e sulla funzione della digestione negli
Acari. Portici, 1896. 8°.

Keller F. — Sull'intensità orizzontale del magnetismo terrestre nei pressi
di Roma. (Frammenti concernenti la Geofisica dei pressi di Roma).
Roma, 1896. 4°.

Lütken Chr. F. — E Museo Lundii. B. II. 2. Kiöbenhavn, 1895-96. 4°.

Mollame V. — Le equazioni cubiche con radici reali per le quali la for-
mula cardanica diviene algebricamente reale ed il casus irreducti-
bilis. Napoli, 1896. 8°.

Morselli E. — Nota sulla psicosi cocainica e sue varietà nosografiche. Na-
poli, 1896. 8°.

Mourgues L. E. — La Epidemia de fiebre tifoidea en los Cerros Alegre i
Concepcion etc. Santiago, 1896. 8°.

Rizzardi U. — Contributo alla fauna tripolitana. Firenze, 1896. 8°.

Smith J. Warren. — Observations of the New England weather Service.
Cambridge, 1896. 4°.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 19 luglio 1896.

Fisica. — *Dell'azione dei tubi opachi sui raggi X; del come questi scaricano i conduttori elettrizzati, e delle differenze che essi raggi manifestano quando vengono studiati con l'elettroscopio o con la fotografia.* Nota del Socio E. VILLARI ⁽¹⁾.

§ I.

In una Nota presentata il 15 feb. all'Acc. di Napoli ⁽²⁾ ed in una Memoria letta il 12 aprile a quella di Bologna ⁽³⁾ dimostrai che i raggi X nel passare per un tubo opaco di zinco, di latta ecc., o per uno semitrasparente di alluminio, o per uno trasparente di cartone o rete metallica, perdono molto, poco o punto della loro efficacia nello scaricare un corpo elettrizzato. D'onde conclusi, che sui corpi elettrizzati non solo agiscono i raggi provenienti in linea retta dal Crookes, ma bensì quelli laterali e divergenti, che vengono eliminati dai tubi opachi.

Cotesto effetto dei tubi opachi può osservarsi sott'altra forma. Situai un Crookes *C*, fig. 1, in una cassa di grosse lastre di piombo *PP*, con un foro di 9 c. di contro al fondo del Crookes. Al foro adattai un tubo di latta *L*, 9 × 25 cm., emergente per 16 cm. dalla cassa: in *D*, a 33,5 cm. da *C*, situai un disco

⁽¹⁾ Inviata il 15 luglio 1896.

⁽²⁾ Rend. d. Acc. d. Sc. fisiche matematiche feb. 1896 Napoli.

⁽³⁾ Atti dell'Acc. di Bologna 1896.

di piombo ($11 \times 0,44$ cm.) centrato e normale ai raggi; ed in *E*, a 7,5 cm. da *D*, disposi l'elettroscopio *E*, chiuso nella sua gabbia di guardia e cen-

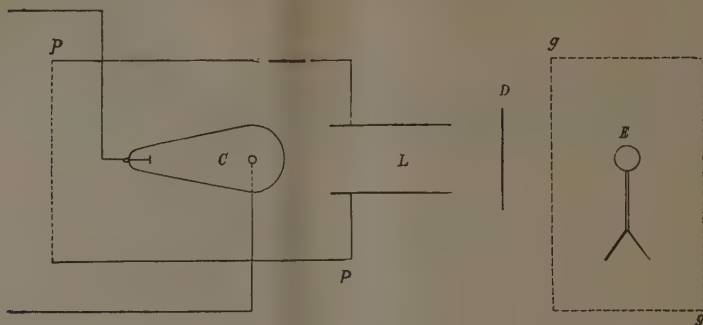


FIG. 1.

trato col disco. Attivai il Crookes e misurai il tempo della scarica di 2° dell'elettroscopio nelle disposizioni seguenti dell'esperienza:

Senza il tubo <i>L</i>	<i>E</i> perde 2° in	3'',7
Col solo tubo <i>L</i>	" "	4'',5
Col solo disco <i>D</i>	" "	12'',0
Col tubo <i>L</i> e col disco <i>D</i>	" "	26'',0

Da questi valori si ricava:

- 1° Che il solo tubo *L* rallenta un poco lo scarico (da 3'',7 a 4'',5).
- 2° Che il solo disco *D*, per l'ombra che produce, rallenta di molto la scarica (da 3'',7 a 12'').
- 3° Che il disco *D* rallenta moltissimo la scarica (da 3'',7 a 26''), quando i raggi sieno prima passati pel tubo *L*.

Ed è bene avvertire, che l'effetto complesso ed energico del tubo e del disco non può attribuirsi ad una proporzionata diminuzione sofferta dai raggi nel passare pel tubo; giacchè, mentre i raggi liberi scaricano l'elettroscopio in 3'',7, quelli che hanno attraversato il tubo lo scaricano in poco più, in 4'',5. Aggiungendo il disco la scarica si prolunga, nel primo caso (senza tubo) a circa il triplo (da 3'',7 a 12'') e nel secondo (col tubo) a circa il sestuplo, (da 4'',5 a 26''). D'onde risulta, che i raggi provenienti direttamente dal Crookes sono, a parità di circostanze, più adatti ad agire sopra un elettroscopio carico situato nell'ombra di un disco, che quelli che sono passati per un tubo opaco; il quale pare sopprima i raggi laterali e divergenti, che sono i più adatti a flettersi sul bordo del disco.

In altre esperienze operai senza il tubo *L*, e feci uso di una sottile lastra di rame ($7 \times 7 \times 0,04$ cm.) unita all'elettroscopio, della quale avevo

ricoperto a caldo (1) una faccia con una lastra di paraffina $9 \times 9 \times 1,5$ cm. Caricato l'elettroscopio esposi alle radiazioni, ora la faccia nuda della lastra ed ora quella paraffinata, ed ottenni i seguenti risultati medi:

Gl' X	colpiscono la faccia nuda:	E perde 5° in	21'',0
"	"	paraffinata	" 31'',0
"	"	nuda	" 21'',0
"	"	paraffinata	" 29'',4

Si vede, che la scarica è sensibilmente più rapida quando i raggi colpiscono la faccia nuda; e la differenza potrebbe attribuirsi alla efficacia dei raggi, scemata nell'attraversare il grosso strato di paraffina. Ma, siccome un metallo coperto di paraffina si scarica poco o punto pei raggi X (come ho detto in altra occasione e come ripeterò fra poco), così bisogna ammettere, che la scarica della lastra avvenga presso che solo dalla faccia nuda, anche quando questa sia nell'ombra delle radiazioni.

Temendo che l'efficacia dei raggi si potesse trasmettere dalla faccia paraffinata e colpita a quella nuda, per trasparenza, rifeci le stesse esperienze con un disco di piombo affatto opaco ($78 \times 4,4$ mm.) preparato come la lastra precedente ed ottenni i valori medi che seguono:

Gl' X	colpiscono la faccia paraffinata:	E perde 5° in	24'',1
"	"	nuda	" 16'',9
"	"	paraffinata	" 21'',7

Questi risultati numerici sono affatto simili ai precedenti, e perciò la scarica prodotta dalla faccia nuda ed in ombra, non può attribuirsi ai raggi che vi pervengono per la trasparenza del metallo.

Supposi allora, che se non alla trasparenza per i raggi, potesse il fenomeno attribuirsi ad una speciale conducibilità del metallo per l'attività, che destata dai raggi su una faccia si trasmettesse all'altra. Questa supposizione volli saggiare con una esperienza, ma prima di descriverla è necessario che io ricordi alcuni fenomeni già da tempo studiati da me e pubblicati in precedenti miei scritti.

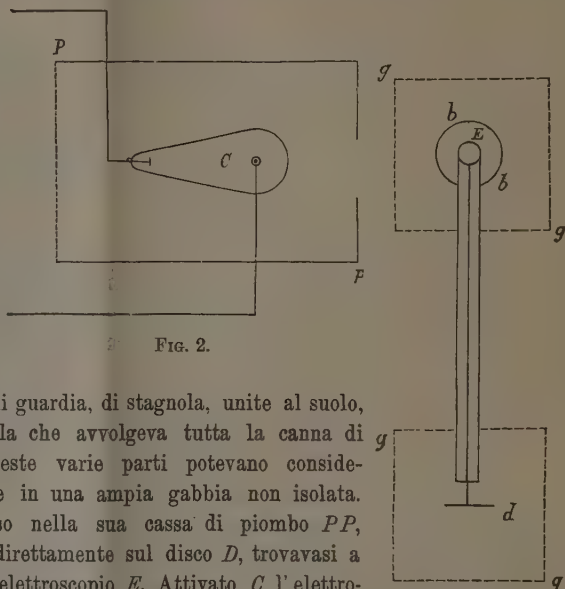
Quando i raggi X colpiscono un conduttore elettrizzato, p. e. un disco metallico unito ad un elettroscopio, esso si scarica rapidamente, e con velocità pressochè costante, dal principio alla fine. Ma se il conduttore è ricoperto da un coibente, come la paraffina postavi bene a contatto, la scarica provocata dagl'X, appena iniziata si rallenta, e dopo poco s'arresta. Col ripetere le esperienze, dopo le successive cariche, s'osserva, che le scariche che s'iniziano di-

(1) È necessario saldare a caldo la paraffina sul metallo perchè v'aderisca bene, a fine di eliminare, al possibile, l'aria interposta e la scarica, che per essa si produrrebbe sotto l'azione degli X.

ventano sempre più piccole, in modo, che alla 3 o 4 esperienza, la radiazione non produce quasi più alcuna scarica. Dal modo adunque, col quale avviene la scarica di un conduttore colpito dagl' X, noi siamo in grado di stabilire se essa avvenga da un conduttore nudo o da uno ricoperto da un coibente. Ciò premesso veniamo alla esperienza.

Per provare la precedente supposizione disposi l'apparecchio come è indicato schematicamente in pianta nella figura 2. L'elettroscopio *E* era unito pel filo di rame *Ed*,

lungo circa 70 cm., ad un disco di alluminio *d* di 6 cm. Il conduttore dell'elettroscopio era chiuso strettamente con un blocco di paraffina, ed il filo era teso in una canna di vetro stata riempita di pa-



raffina fusa. *E* e *d* erano chiusi in corrispondenti gabbie di guardia, di stagnola, unite al suolo, ed unite alla stagnola che avvolgeva tutta la canna di vetro: così che queste varie parti potevano considerarsi come rinchiusi in una ampia gabbia non isolata. Il Crookes *C*, chiuso nella sua cassa di piombo *PP*, affinchè non agisse direttamente sul disco *D*, trovavasi a piccola distanza dall'elettroscopio *E*. Attivato *C* l'elettroscopio si scaricò come un corpo involupato da un coibente solido; cioè si scaricò di pochi gradi alla prima azione degl' X; ed alla terza o quarta esperienza, dopo esser disceso di $\frac{1}{4}$ di divisione o meno, rimase stazionario. Perciò bisogna

concludere, che la supposta efficacia destata dagl' X nell'elettroscopio non si trasmette al disco, chè altrimenti questo avrebbe dispersa tutta la carica.

Per queste diverse prove deve ammettersi, che quando gl' X percuotono la faccia paraffinata della lastra o disco metallico, questi disperdono la loro carica dalla sola faccia nuda ed in ombra, pei raggi che ripiegati vengono a colpirla (¹).

(¹) Potrebbe forse ritenersi quest'ultima esperienza non del tutto concludente, per essere il filo adoperato troppo lungo: tuttavia non mi detti cura di modificare la ricerca, sì perchè mi parve assai distinta, e sì perchè le esperienze successive mi confermarono a pieno nell'ultima spiegazione qui sopra riportata.

§ II.

Messo in chiaro il flettersi dei raggi o della loro efficacia, nell'ombra dei dischi, cercai studiare più da vicino la maniera con la quale si verifica tale flessione. Situai il Crookes C (fig. 3), nella solita cassa di piombo PP , e questa

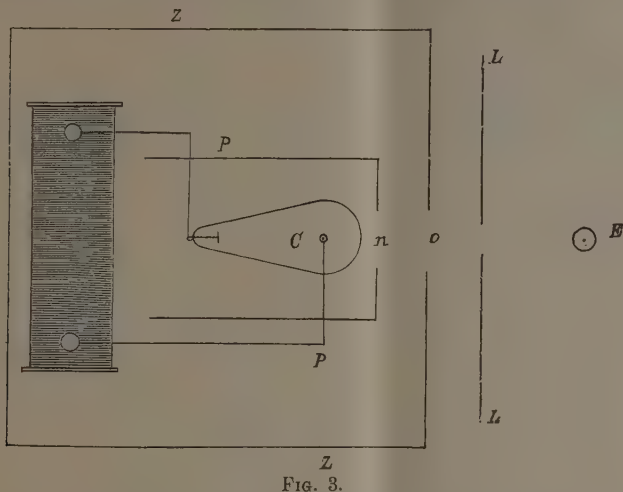


FIG. 3.

col rocchetto in una di zinco ZZ , unita al suolo. Le radiazioni di C venivano all'esterno pei fori di 9 cm. n ed o ; e quest'ultimo era chiuso da una sottile lastra di alluminio. In LL , ad oltre 20 cm. da C , situai una lastra di zinco ampia ed affatto opaca ($40 \times 40 \times 0,42$ cm.) con un foro di 4 cm. nel mezzo, centrato con C . A circa 10 cm. da essa misi il disco di piombo precedente unito all'elettroscopio E , e con una delle sue facce coperte di paraffina. La lastra LL col suo foro serviva a limitare il fascio dei raggi.

Le esperienze furono eseguite nel modo consueto, irradiando or l'una or l'altra faccia del disco, ed i risultati medî furono i seguenti:

Gl' X colpiscono la faccia paraffinata.

I SERIE.

			Tempo di scarica per 1°
1 ^a Esp.	E perde 3° in	62"	21"
2 ^a "	" 3° in	65"	22"
3 ^a "	" 3° in	86"	29"
4 ^a "	" 3° in	96"	32"
" "	" 4° in	124"	31"
" "	" 5° in	170"	34"

II SERIE.

1 ^a Esp.	E perde 1° in	35"	35"
" "	" 2° in	73"	36"
" "	" 3° in	110"	37"
" "	" 4° in	155"	39"
" "	" 5° in	205"	41"

La scarica è continua, ma si rallenta un poco, mostrando che essa si verifica, in massima parte, dalla faccia nuda, sebbene in ombra, ed un poco anche da quella paraffinata.

Esponendo alle radiazioni la faccia nuda, la scarica ebbe luogo come segue:

Gl' X colpiscono la faccia nuda.

I SERIE.

Tempo di scarica di 1°			
E perde 1°	in	12"	12"
" 2°	in	23"	11",5
" 3°	in	30"	10"
" 4°	in	40"	10"
" 5°	in	45"	9"
" 6°	in	55"	9"
			Media 10",2

II SERIE.

E perde 1°	in	11"	11"
" 2°	in	22"	11"
" 3°	in	31"	10"
" 4°	in	40"	10"
" 5°	in	48"	9",6
			Media 10",3

In questo caso la scarica avvenne con una rapidità tre a quattro volte maggiore della precedente, ma costante; indizio questo che essa ebbe luogo dalla sola faccia nuda. Quindi parrebbe che la faccia in ombra, se paraffinata, non prendesse parte alla scarica.

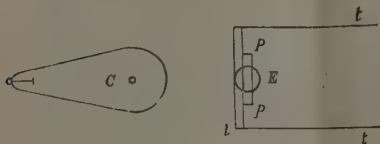


FIG. 4.

A meglio mettere in evidenza l'azione dalla faccia paraffinata nella scarica fu necessario scemare l'efficienza di quella nuda, ed a ciò pervenni in due modi diversi. Nel primo, al disco di piombo *pp* (fig. 4), unito all'elettroscopio e coperto dalla solita lastra di paraffina *l*, aggiunsi un tubo di latta *tt*, saldato a caldo al contorno

della paraffina. Indi rivolsi al Crookes *C*, contenuto nelle solite casse, la faccia paraffina *ll*, ed ottenni i dati che seguono:

1 ^a Esp.	E perde 10° in	43"
2 ^a "	"	95"
3 ^a "	"	120"
4 ^a "	"	120"

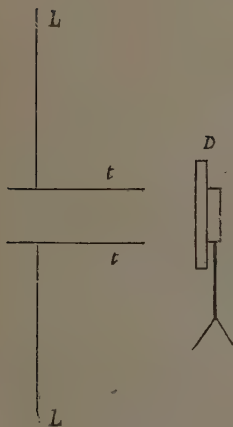
Si procedeva da una esperienza all'altra ricaricando ciascuna volta l'elettroscopio allo stesso potenziale.

Si vede da questi numeri, che la scarica si rallenta nelle successive esperienze ma non si annulla, lo che dimostra che essa ha luogo in parte dalla faccia paraffinata ed in parte da quella nuda, sebbene protetta dal tubo *tt*, perchè i raggi passano sempre, per la paraffina *pl*, intorno al disco.

Tolto il tubo di latta *tt* ed esposta alla radiazione ancora la faccia paraffinata, la scarica fu come segue:

1 ^a Esp.	E perde 10° in	7"
2 ^a "	"	9"
3 ^a "	"	9"
3 ^a "	"	8"

Media 8"



Il ritardo della scarica fu quasi insensibile perchè essa ebbe luogo pressochè solo dalla faccia nuda, sebbene in ombra.

Se s'espone la faccia nuda ai raggi la scarica procede come nell'ultima esperienza, ma con maggiore rapidità, 10° in 5" circa, invece di 8".

Nella seconda maniera di limitare il fascio dei raggi, aggiunti alla lastra *LL* un piccolo tubo *tt* (4 × 6 cm.) (fig. 5 e 3), e rivolgendosi al Crookes, ora l'una ora l'altra faccia del disco *D* unito all'elettroscopio, ebbi le sei serie di risultati, numerate nell'ordine col quale furono ottenute:

FIG. 5.

Faccia paraffinata colpita dagli X.

I SERIE.			II SERIE.		
Scarica di	Tempo di scarica	Differenze	Scarica di	Tempo di scarica	Differenze
1°	20"	20"	1°	25"	25"
2°	47"	27"	2°	100"	75"
3°	95"	48"	3°	166"	66"
4°	165"	70"	4°	245"	79"
5°	250"	85"	5°	345"	100"
6°	330"	80"	6°	420"	75"
7°	410"	80"	7°	495"	75"

V SERIE.			VI SERIE.		
Scarica di	Tempo di scarica	Differenze	Scarica di	Tempo di scarica	Differenze
1°	29"	29"	1°	29"	29"
2°	90"	61"	2°	80"	51"
3°	175"	85"	3°	169"	89"
4°	267"	92"	4°	244"	75"
5°	390"	123"	5°	325"	81"
6°	510"	120"	6°	460"	135"
7°	660"	150"	7°	572"	118"

Faccia metallica colpita dagl' X.

III SERIE.			IV SERIE.		
Scarica di	Tempo di scarica	Differenze	Scarica di	Tempo di scarica	Differenze
1°	10"	10"	1°	9",4	9",4
2°	18"	8"	2°	19",2	9",8
3°	27"	9"	3°	29",2	10"
4°	36",5	9",5	4°	39"	9",8
5°	40",5	4"	5°	48",6	9",6
6°	55",5	15"	6°	51",4	2",8
7°			7°	69",4	18"
Media 9",2			Media 10"		

Ho riportato in esteso i risultati delle varie serie di esperienze eseguite, per mostrare la regolarità e l'andamento generale dei fenomeni investigati. Da essi risultati possiamo ricavare le seguenti conclusioni.

Quando gl' *X* colpiscono la faccia paraffinata del disco (serie I e II) la scarica è lenta e continua; ma la durata della scarica di 1°, fra i limiti 1° e 7°, aumenta man mano da 20" ad 80".

Lo stesso si scorge nelle serie simili V e VI; se nonchè in queste la scarica è assai più lenta, prolungandosi la durata della scarica di 1°, nei limiti 1° e 7°, da 29" a 118" o 150".

Ciò dimostra che la scarica ha luogo, in sulle prime, non solo dalla faccia nuda del disco ma ancora da quella paraffinata e colpita dagli *X*, ed è più rapida. In seguito, la paraffina si carica man mano, ed impedisce la scarica della faccia sottoposta; talchè la diffusione elettrica limitandosi sempre più alla sola faccia nuda, si rallenta.

Quando i raggi colpiscono invece direttamente il piombo, serie III e IV, la scarica è rapidissima ed uniforme, e la durata, per la perdita di 1°, è di 9" a 10"; lo che dimostra che essa avviene esclusivamente dalla faccia nuda.

Se però si considerano i tempi spesi per la scarica di 7° nelle diverse

serie d'esperienze, si trovano i valori qui sotto riportati, pel caso che gl' *X* battano sulla paraffina.

Nella	I	serie	E	perde	7°	in	410"
"	II	"	"	"			495"
"	V	"	"	"			660"
"	VI	"	"	"			572"

Nel caso invece che gl' *X* colpiscano il metallo si ha:

Nella	III	serie	E	perde	7°	in	55",5
"	IV	"	"	"			51",4

Dalla costante durata della scarica di 1°, nel caso che i raggi colpiscano il metallo, (serie III e IV) si cavano due conseguenze: la prima che il tempo di scarica è proporzionale al numero dei gradi, cosa che ho sempre osservato e che anche il Righi ha notato; la seconda che quando gli *X* colpiscono la faccia nuda, quella paraffinata ed in ombra non prende parte alla scarica.

Ciò fa supporre, o che i raggi non s'inflettono nell'ombra del disco, o che non agiscono direttamente a scaricare l'elettroscopio; giacchè la paraffina essendo trasparentissima non potrà impedir mai ad essi di pervenire al disco sottostante ed attivarne la scarica. Più consentaneo ai fatti è invece il ritenere, che la scarica sia promossa dall'aria attraversata dai raggi ed attivata in modo speciale; e questa aria, naturalmente, non potendo attraversare la paraffina che copre la faccia del disco in ombra, non può eccitarvi la scarica.

In precedenti miei scritti dimostrai con molte esperienze, che la scarica provocata nell'aria dagli *X* era dovuta ad una specie di convezione o trasporto delle sue particelle, idea che poi ho trovato essere stata già sostenuta dal Righi. Ora meglio precisando, parmi che i raggi attivano l'aria che attraversano, in maniera speciale, ed essa poi, diffondendosi e trasportandosi, porta seco la proprietà acquistata, di essere cioè più atta alla convezione o trasporto delle cariche. Idea questa che viene confortata ancora meglio dalle esperienze che seguono.

§ III.

Se realmente la scarica è provocata non dagli *X* ma dall'aria da essi attivata, è chiaro che allontanando questa dal corpo elettrizzato od appor- tandovela, la scarica dovrà rallentarsi od accelerarsi.

Per verificare tali previsioni feci diverse esperienze.

Disposi il Crookes nelle solite due casse metalliche; e sia AA (fig. 6) la parete anteriore di quella di zinco col foro centrale l , chiuso dalla lastra di alluminio. In dd fissai un disco di piombo ($11 \times 0,44$ cm.) per mezzo del tubo pl di piombo a grosse pareti saldatovi nel centro. A circa 3 cm. da p , 10 da dd e 50 dal Crookes situai il solito elettroscopio E . Soffiai pel tubo tp , col mantice che serve per lavorare il vetro, una forte corrente di aria sull'elettroscopio carico, ed esso non ne era punto affetto. Indi, attivato il Crookes feci due diverse serie di misure sulla durata

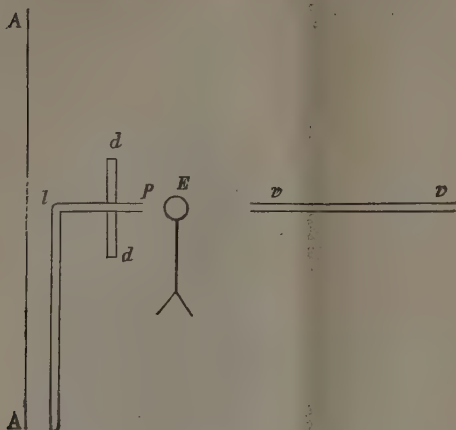


FIG. 6.

della scarica: una con la corrente d'aria, l'altra senza, ed i risultati furono i seguenti:

Con la corrente d'aria energica

E perde 5°	in	$7'',3$
" 10°	in	$14'',2$

Senza la corrente d'aria

E perde 5°	in	$9'',6$
" 10°	in	$27'',3$

Con la corrente d'aria energica

E perde 5°	in	$6'',9$
" 10°	in	$14'',9$

Senza la corrente

E perde 5°	in	$9'',2$
" 10°	in	$19'',4$

La corrente d'aria soffiata contro l'elettroscopio, a Crookes attivo, accelera la scarica, perchè essa corrente produce una aspirazione, ed agevola il trasporto dell'aria attivata al di là dell'ombra del disco, sull'elettroscopio.

In una altra esperienza soppressi il tubo tp , chiusi il foro del disco dd , che fissai ad opportuno sostegno, e situai a circa 15 cm. dall'elettroscopio, ed a destra della figura, una canna di vetro vv , unita alla soffieria. Soffiai con questa una forte corrente contro l'elettroscopio carico, e vidi che non si scaricava punto: in seguito operai come in precedenza ed ottenni, col Crookes attivo, i dati seguenti:

Con corrente forte.

E perde 5°	in	11",7
" 10°	in	22",4

Senza corrente.

E perde 5°	in	9"
" 10°	in	15"

La corrente d'aria, in questo caso adunque, rallenta la scarica allontanando od impedendo all'aria attivata o *scaricatrice* di pervenire allo elettroscopio.

Per rinvigore l'efficacia della corrente adoperai una soffieria acustica, molto più grande e poderosa di quelle ordinarie, e con essa spingevo contro l'elettroscopio, da destra a sinistra, una fortissima corrente di aria, attraverso una canna di vetro lunga circa 1 m. e di 3 cm. circa di luce. Una esperienza preliminare mi assicurò che la corrente, da sola, non influiva sull'elettroscopio carico; indi ebbi i valori che seguono:

Con corrente

E perde 5°	in	28",1
" 10°	in	62",0

Senza corrente

E perde 5°	in	8",7
" 10°	in	14",8

Con corrente fortissima

E perde 5°	in	38",8
" 10°	in	66",0
" 14°	in	120",0 (l'elettroscopio era fermo).

È dunque evidente che la corrente d'aria spinta contro l'elettroscopio, allontana da esso l'aria attivata dagl'*X* e ne rallenta la scarica; e se abbastanza poderosa può anche impedirla del tutto, come nell'ultima esperienza. Osservai inoltre, che la lentezza della scarica era in relazione con l'energia del soffio.

Risultati simili, sebbene meno cospicui, si ottengono ripetendo le esperienze senza il disco *dd*, come si vede dai dati che seguono, ottenuti da due lunghe serie di misure:

Con corrente d'aria

E perde	10°	in	7",0
"	20°	in	17",0
"	10°	in	7",0
"	20°	in	14",7
"	10°	in	7",0
"	20°	in	15",2
"	10°	in	7",0
"	20°	in	15",4
"	20°	in	7",1
"	20°	in	15",0

Medie	10°	in	7",0
"	20°	in	15",5

Senza corrente d'aria

E perde	10°	in	2",9
"	20°	in	7",0
"	10°	in	2",8
"	20°	in	6",0
"	10°	in	3",0
"	20°	in	6",0
"	10°	in	3",0
"	20°	in	6",0

Medie	10°	in	3",0
"	20°	in	6",0

In questo caso, quando cioè l'elettroscopio è direttamente colpito dagli *X*, la scarica ha luogo, con la corrente d'aria, in un tempo, oltre il doppio che senza la corrente. Un tale effetto, sebbene assai distinto è però inferiore a quello ottenuto di sopra, con l'elettroscopio situato nell'ombra del disco. E ciò mi pare facile ad intendere. Quando l'elettroscopio è nell'ombra, la corrente allontana l'aria attivata al di là del limite dell'ombra, e, se abbastanza può impedire del tutto la scarica dell'elettroscopio. Ma quando questo, non riparato dal disco, viene direttamente colpito dai raggi, la corrente può allontanare l'aria laterale attiva, ma non può impedire ai raggi diretti di attivare l'aria in contatto con l'elettroscopio, nè asportarla prima che essa vi agisca.

E se l'azione è, come pare, rapidissima, essa potrebbe verificarsi sulla stessa corrente d'aria; la quale limiterebbe il suo ufficio, come nel primo caso, ad impedire l'azione dell'aria attivata dai raggi divergenti e laterali.

Questo modo d'intendere l'azione scaricatrice dell'aria, rende forse facile comprendere l'azione dei tubi sui raggi *X*. Un breve e largo tubo opaco, sovrapposto all'elettroscopio e rivolto con l'asse al Crookes, impedisce all'aria attivata dai raggi circostanti di pervenire all'elettroscopio; che perciò si scaricherà soltanto per l'aria interna al tubo e direttamente attivata. Il tubo così rallenterà la scarica. I tubi opachi, interposti fra il Crookes e l'elettroscopio, limitando i raggi al solo fascio che li percorre, e sopprimendo quelli laterali e divergenti, diminuiscono la massa di aria attivata e la sua efficacia.

In una esperienza precedente ⁽¹⁾ disposi una ampia lastra di zinco opaca ($40 \times 40 \times 0.42$ cm.) perpendicolarmente alla parete della solita cassa di zinco, in modo da essere tangente al foro che era di contro al Crookes, talmente che i raggi da questo emesso, quasi strisciavano una delle faccie della lastra. Dalla faccia opposta della lastra, ed in prossimità di un suo foro centrale di 4 cm., situai la pallina dell'elettroscopio, garantito dai raggi diretti e dalle induzioni. Attivando il Crookes, l'elettroscopio si scaricava pei raggi, dissi allora, che si flettevano, e pervenivano all'elettroscopio attraverso al foro. Chiusi questo con foglio di carta bene appiccicato sui bordi, e la scarica non ebbe più luogo. Questo fatto, allora inesplicabile, s'intende ora facilmente. La scarica non è prodotta dagli *X* ma dall'aria da essi attivata. A foro aperto l'aria diffondendosi può pervenire all'elettroscopio; ma col foro chiuso dalla carta l'aria scaricatrice non può pervenire all'elettroscopio e la scarica non può aver luogo.

Ma oltre all'inflessione apparente dei raggi, osservata con l'elettroscopio e dovuta al diffondersi dell'aria scaricatrice, vi è una effettiva flessione o dispersione propria dei raggi *X*. Una lastra Lumière in uno schâssis chiuso,

⁽¹⁾ Rend. Acc. Lincei, seduta 6 giugno, vol. V, fasc. 12, Roma 1896.

posta nell'ombra d'un disco affatto opaco dà, per l'azione degl' X , un'immagine nera dell'ombra di esso, contornata da una zona chiara di 7 ad 8 mm., interna al limite dell'ombra geometrica, dovuta alla flessione o dispersione assai ristretta dei raggi ⁽¹⁾, ed apparisce come degradata allo interno. Lo studio dell'interno dell'ombra, fatto, invece, con l'elettroscopio dà risultati affatto differenti, manifestandosi l'azione dell'aria attiva anche nel centro di ombre vastissime, generate da dischi di 40 a 60 cm. di diametro. Lo che è dovute al facile diffondersi dell'aria scaricatrice.

Da quanto precede si rileva la differenza grande che debbono presentare i fenomeni di questa natura, a secondo che si studiano con la fotografia o con l'elettroscopio. Nei primi miei studi intorno ai raggi X io investigai, per via dell'elettroscopio, la loro riflessione su superficie piane e levigate di piombo, zinco ecc: ed i risultati mostrarono trattarsi più di una diffusione che di una vera e propria riflessione. A dir vero però, per la poca intensità della diffusione io non potei sperimentare su fasci abbastanza sottili, e perciò la conclusione a cui giunsi non era del tutto sicura. Non pertanto, dopo quanto si è detto può ritenersi, anche senza ulteriori esperienze, che i raggi debbono sembrare diffondersi e non riflettersi sulle superficie opache, quando vengono studiati ed osservati con l'elettroscopio. Lo che non toglie che i raggi X propriamente possano subire la riflessione regolare. E difatti il Murani ha recentemente dimostrato con la fotografia, che essi, sebbene debolmente, pur si riflettono con le note leggi su di una superficie di acciaio tersa e levigata. Perciò potremo aggiungere che a studiare direttamente i raggi X occorre adoperare la fotografia, a studiarli per uno dei loro effetti può adoperarsi l'elettroscopio.

Fisica. — *Sui tubi produttori dei raggi X.* Nota del Corr.
AUGUSTO RIGHI.

1. Per rendere più perfette le ombre del Röntgen occorre soprattutto ridurre l'estensione della superficie anticatodica, dalla quale partono i raggi X . Uno dei mezzi a cui si può ricorrere per raggiungere questo intento, è quello di adoperare tubi di dimensioni piccolissime, giacchè è presumibile che tali tubi diano lo stesso effetto dei tubi usuali, purchè la pressione del gas che essi contengono sia convenientemente aumentata.

È noto infatti che in generale riducendo le dimensioni dei tubi di scarica e aumentando opportunamente la pressione del gas che essi contengono,

(1) Rendiconto R. Acc. Napoli 15 feb. e 14 marzo 1896. Rend. Acc. Lincei, 6 giugno 1896, Roma.

la scarica conserva i suoi caratteri, e solo le varie sue parti acquistano minori dimensioni e spesso maggiore luminosità. Ciò è quanto constatai in particolare nel caso di quella singolarissima forma di scarica cui diedi il nome di scarica globulare ⁽¹⁾.

Per verificare la mia previsione ho costruito tubi cilindrici, la cui sezione ha pochi millimetri di diametro, e in cui la distanza fra il catodo e la parete che gli sta di fronte, è di qualche centimetro. Ho riconosciuto che si ottengono da essi raggi X assai intensi, e che effettivamente questi raggi acquistano la massima intensità allorchè la pressione dell'aria interna ha un valore assai superiore a quello che deve avere in un tubo di ordinarie dimensioni.

Per esempio, con un tubo avente 8 mm. di diametro interno, e 8 c. di distanza fra il catodo ed il fondo del tubo, la massima intensità dei raggi X si ebbe quando la pressione interna era di $\frac{1}{20}$ di millimetro, mentre è noto che nei grandi tubi a pera la pressione interna è circa 50 volte più piccola.

La misura dell'intensità dei raggi X fu fatta col metodo elettrico ⁽²⁾.

Questi piccoli tubi producono ombre fotografiche nettissime ed intense con pose relativamente brevi. La precisione dei contorni si deve all'essere piccolissima l'estensione della superficie radiante, e alla conseguente assenza quasi completa di penombra; la brevità della posa si deve, non solo alla medesima circostanza, giacchè col favore di essa si può porre la lastra fotografica a pochi centimetri dal tubo senza che le penombre divengano dannose, ma anche al fatto che il fondo del tubo si può fare estremamente sottile.

I tubi piccoli a fondo sottilissimo sogliono avere però non lunga durata, per cui è preferibile chiuderli all'estremità con una lastrina di alluminio, che in pari tempo funziona da anodo e da superficie anticatodica.

2. Ero alla fine delle esperienze, delle quali do qui un breve cenno, allorchè giunse a mia cognizione una comunicazione fatta alla Società di Fisica francese dai sig. Chabaud e Hurmuzescu ⁽³⁾, dalla quale risulta che anche questi fisici hanno trovato come in tubi sottili la pressione dell'aria che dà il massimo rendimento in raggi X sia relativamente elevata. Ma secondo questi autori quella maggior pressione spetterebbe ai tubi lunghi e sottili, e non ai tubi piccoli secondo tutte le loro dimensioni, o in altri termini sarebbe questione più di forma dei tubi che della loro grandezza.

Infatti essi dicono di avere osservato dapprima, che in un tubo cilindrico la pressione producente la massima intensità di raggi X era superiore a quella necessaria a dare lo stesso effetto in un tubo a pera, per cui pensarono di esagerare la diversità di forma, prendendo un tubo lungo 83 c. e di

(1) Mem. della R. Acc. di Bologna, serie 5^a, t. V, pag. 445 (19 maggio 1895).

(2) V. questi Rend. 1 marzo 1896.

(3) *L'éclairage électrique*, 27 juin 1896, pag. 599.

piccolo diametro interno. Questo tubo diede gli effetti massimi alla pressione di $\frac{1}{100}$ di mm.

Secondo me non è la forma allungata, ma in genere la piccolezza del tubo, che rende più elevata la pressione corrispondente alla massima intensità dei raggi X. Mi risulta infatti che variando la lunghezza del tubo (e cioè la distanza fra catodo e superficie anticatodica), la pressione corrispondente al massimo di raggi X varia in senso inverso di quella distanza, ciò che è precisamente il contrario di quanto si prevederebbe ammettendo che più il tubo ha forma allungata, e più elevata è la pressione dell'aria corrispondente all'effetto massimo.

Misurando l'intensità dei raggi X prodotti da uno dei miei piccoli tubi, per vari valori della pressione, ho osservato il seguente andamento.

A pressione troppo alta nessun effetto.

Ad una certa pressione si presentano i raggi X, e crescono rapidamente d'intensità al diminuire della pressione.

Bentosto raggiungono un massimo, e poi l'intensità diminuisce lentamente mentre si continua la rarefazione.

Variando anche la lunghezza del tubo, si trova che la massima intensità possibile per i raggi X varia essa pure. Dalle prove fatte mi ha sembrato che un tubo la cui lunghezza sia circa 10 volte il diametro interno, abbia la forma la più conveniente.

3. Credo vantaggioso per gli sperimentatori far conoscere un metodo facile e spedito di costruzione dei tubi per radiazioni X, col quale si ottengono, come dirò dopo, effetti assai rimarchevoli. Uno di tali tubi, mentre costa quasi nulla, può essere costruito in pochi minuti, dopo di che una piccola pompa a mercurio può rarefarne l'aria interna al punto giusto in meno d'un quarto d'ora.

Prendo un pezzo di tubo di vetro a grosse pareti (p. es. lungo 15 centimetri, diametro interno 0, 8, diametro esterno 1, 6) e ne introduco una delle estremità in una specie di ditale di alluminio, abbastanza largo affinché il tubo arrivi sin quasi al fondo. D'ordinario adopero uno di quei ditali da cucire di alluminio, che oggi si trovano in commercio. Con buona ceralacca chiudo poi lo spazio che resta fra il vetro e l'orlo del ditale, procurando che essa non scenda verso il fondo.

Per l'altra estremità del tubo introduco il catodo ed un tubetto di vetro destinato a stabilire la comunicazione colla pompa, chiudendo bene ogni interstizio con ceralacca. Il catodo non è altro che un dischetto di alluminio grosso 1 a 2 mm. e del diametro di 7 mm., collocato a circa 8 c. dal fondo del ditale, e fissato ad un gambo pure di alluminio che esce dal tubo.

Occorre tener immerso nell'acqua il ditale mentre il tubo funziona, onde impedire la fusione della ceralacca che lo congiunge al vetro. Per esempio, se il tubo deve stare verticale col ditale all' in giù, si immerge quest'ultimo

in un recipiente a fondo d'alluminio pieno d'acqua. È bene che il ditale tocchi il fondo del recipiente.

Gli effetti ottenuti con tubi così costruiti sono assai notevoli. Per esempio, adoperando un rocchetto il quale colla corrente di 15 Ampère ed un interruttore a mercurio producente 10 o 12 interruzioni al secondo, dava scintille di 8 c. fra sfere d'ottone di 4 c., ho ottenuto colla posa di 120 secondi su una lastra distante 12 c. dal tubo, un'ombra nettissima delle ossa della mia mano. L'ombra d'un feto di 4 mesi, fatta per incarico di un collega, riescì così netta, che esaminandola colla lente vi si scoprono assai minute particolarità, tanto che si direbbe che, almeno in corrispondenza alle parti dell'oggetto le quali durante la posa erano non troppo lontane dallo strato sensibile, la finezza dei dettagli non sia limitata che dalla granitura della preparazione fotografica.

Portando la corrente a 24 Ampère ho ottenuto delle belle fotografie delle ossa della mano con 10 a 20 secondi di posa, tenendo la lastra fotografica 10 c. dal tubo.

Tenendo poi la lastra a 7 c. soltanto, ho ottenuta un'ombra distinta delle ossa della mano, *con una unica interruzione di corrente*, ossia con *un' unica scarica*. Questa fotografia merita davvero di essere chiamata *istantanea*.

Aumentando ancora un poco la corrente induttrice nel rocchetto, le fotografie istantanee divengono perfette anche dal punto di vista dell'intensità; ma occorre aumentare un poco lo spessore delle pareti del tubo affinchè possa resistere.

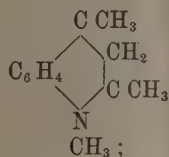
Questi tubi di semplice costruzione non si possono separare dalla pompa, se no la pressione interna cresce col tempo, e specialmente coll'uso, ciò che del resto si verifica spesso, quantunque assai lentamente, anche coi tubi usuali, tanto che gli effetti che essi danno non sono costanti. Col tubo unito alla pompa si ha il vantaggio di potere, prima di ogni esperienza, portare la pressione al suo miglior valore, e così avere sempre e con sicurezza l'effetto massimo.

Chimica. — *Intorno alla costituzione delle basi che si formano dagli indoli per azione dei joduri alcoolici* ⁽¹⁾. Nota del Socio GIACOMO CIAMICIAN e del dott. ANTONIO PICCININI.

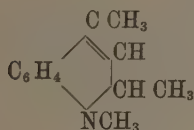
È noto che l'indolo o gli indoli metilati nel nucleo pirrolico per azione del joduro di metile si trasformano in un alcaloide, al quale, in seguito alle

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Università di Bologna.

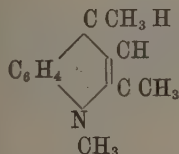
ricerche di E. Fischer ed a quelle eseguite in questo laboratorio dal Fer-
ratini (1), dovrebbe competere la formula schematica



questa formula può essere intesa in vario modo e venne interpretata attribuendo alla base indolica una delle due seguenti costituzioni:



oppure



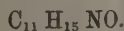
Per determinare la posizione del doppio legame, noi, in principio di que-
st'anno, abbiamo eseguito una serie di esperienze, di cui diamo un breve cenno
nella presente Nota, rimandando ad una più estesa Memoria la dettagliata
esposizione delle medesime.

Sottoponendo la base indolica all'ossidazione col permanganato potassico
in soluzione alcalina o col bicromato potassico in soluzione solforica, si ottiene
lo stesso prodotto; un composto ossigenato della formula



volatile col vapore acqueo, che, cristallizzato dall'etere petrolico, fonde a
55-56°. Questa sostanza ha deboli proprietà basiche, tanto che viene aspor-
tata dal vapore acqueo dai liquidi acidi, ma è ancora base terziaria per un
metile imminico. Sebbene non si combini coll'idrossilammina, essa si com-
porta coll'idrogeno nascente come un chetone, aggiungendo una molecola
d'idrogeno.

Per riduzione con alcool e sodio si ottiene dal composto ora accennato
un liquido oleoso, del pari assai debolmente alcalino, che in parte si soli-
difica e che, cristallizzato dall'etere petrolico, fonde a 97-98°. La sua com-
posizione corrisponde alla formula:

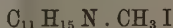


(1) Gazzetta chimica, 24, II, pag. 190.

In quest' ultima sostanza l' ossidrilè, che essa evidentemente contiene, può essere sostituito facilmente coll' idrogeno. Di fatti scaldandola con acido jodidrico, saturo a 0°, e fosforo rosso a 150° in tubo chiuso, si ottiene, assieme a *trimetilindolo*, una base, che bolle fra 226° e 236°, della formola



il di cui *jodidrato* fonde a 181-182° ed il di cui *jodometilato* si volatilizza senza fondere a 204-205°. Quest' ultimo composto della formola



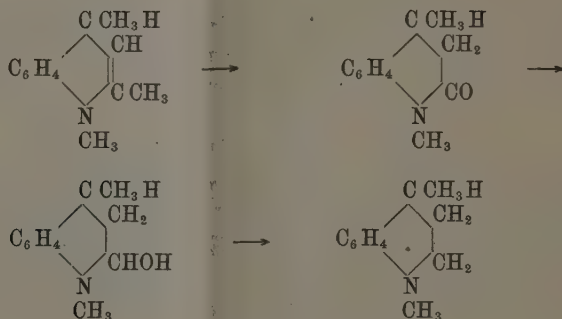
ha i caratteri di un joduro quaternario.

Come si vede questa base è l' omologo inferiore di quella descritta da E. Fischer, che si forma dall' alcaloide primitivo per idrogenazione :



a cui corrisponde un jodometilato, che si volatilizza senza fondere a 250-251°.

Prendendo per punto di partenza una delle due formole suaccennate, p. es. la seconda, bisognerebbe attribuire ai composti ora descritti la seguente costituzione :



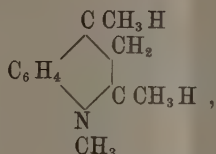
ed il prodotto finale dovrebbe essere la *n*-metiltetraidrolepidina, oppure la *n*-metiltetraidrochinaldina. I punti di ebollizione di questi due alcaloidi, che sono rispettivamente 255° e 247-248°, differiscono invece notevolmente da quello della base da noi ottenuta e si può dire che essa è diversa da entrambi.

Come si vede anche in questo caso si incontra una difficoltà analoga a quella rilevata da E. Fischer e Meyer ⁽¹⁾ e poi dal Ferratini ⁽²⁾ a proposito

⁽¹⁾ Berichte 23, pag. 2633.

⁽²⁾ L. c.

della base idrogenata derivante direttamente dagli indoli. L'alcaloide primitivo dà per idrogenazione una base, che dovrebbe essere identica ad una delle *n*-metiltetraidrodimetilchinoline e precisamente a quella della formola:



ma invece la base che si ottiene dagli indoli ha proprietà del tutto differenti. Per spiegare questo fatto il Ferratini ha invocato una isomeria geometrica, che in questo caso non poteva apparire inverosimile, perchè il composto contiene due atomi di carbonio asimmetrici. Tale supposizione sembrava necessaria, dal momento che dalla corrispondente base secondaria, il Ferratini potè ottenere realmente per distillazione del cloridrato sulla polvere di zinco, la $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina.

Nel nostro caso invece le difficoltà sono molto maggiori; l'alcaloide da noi ottenuto non conterrebbe che un solo atomo di carbonio asimmetrico, per cui sarebbe necessario ammettere un'isomeria geometrica di indole speciale, invocando ad es. l'asimmetria dell'azoto. Una tale ipotesi non sarebbe cosa nuova, perchè il Ladenburg ⁽¹⁾ credette necessario applicarla a certe isomerie da lui osservate nei derivati della piperidina, ma non potrebbe nel caso attuale ritenersi sufficientemente giustificata. Inoltre poi neppure i fatti sarebbero tali da renderla indispensabile.

Se col metodo di Herzig si cerca di convertire la base da noi ottenuta nel corrispondente alcaloide secondario, il metile imminico si elimina e si arriva ad una base che distilla fra 224° e 230°, diversa perciò pel suo punto d'ebollizione dalla tetraidrochinaldina e della tetraidrolepidina, il di cui cloridrato, per distillazione sulla polvere di zinco, dà $\alpha\beta$ -dimetilindolo ed una base chinolinica.

L'unica prova ritenuta decisiva per la natura chinolinica della base in questione era la formazione della $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina, per distillazione del cloridrato della base secondaria idrogenata sulla polvere di zinco. Ora, sebbene questa reazione abbia in molti casi dato risultati attendibili, pure per la sua indole pirogenica, non può essere ritenuta sempre assolutamente dimostrativa. Per queste ragioni noi abbiamo tentato di ottenere la $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina, dalla base secondaria proveniente dagli indoli, ossidandola, col metodo di Tafel, con acetato mercurico. La prova riuscì del tutto

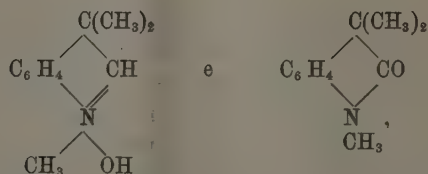
(1) Berichte 26, 854. — Vedi poi Marckwald, ibid. 29, 1293.

negativa; una parte del prodotto resta inalterata e l'altra si converte in una resina; mentre invece impiegando la corrispondente tetraidrodimetilchinolina sintetica la trasformazione in $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina avviene in modo completo. Inoltre noi abbiamo trovato che mentre la base idrogenata di origine indolica dà, per ossidazione col permanganato, lo stesso composto, fusibile a 55-56°, che si ottiene, come abbiamo detto in principio, dall'alcaloide primitivo, la tetraidrotrimetilchinolina sintetica si trasforma collo stesso trattamento in altri prodotti, che noi non abbiamo per ora studiato.

Questi fatti rendono a nostro avviso assai probabile, che le basi in questione non sieno geometricamente isomere e cioè di identica costituzione, tanto più che fin ora non ci è riuscito in nessun modo di trasformare l'una nell'altra.

Noi eravamo giunti a questo punto coi nostri studi, quando comparve un lavoro di K. Brunner⁽¹⁾ sulla condensazione indolica della isobutilidenmetilfenilidrazina. Proseguendo le sue belle ricerche sui derivati indolici che si possono ottenere dall'aldeide isobutirrica⁽²⁾, egli preparò per condensazione del metilfenilidrazone isobutirrico con cloruro di zinco in soluzione alcoolica un composto, che è identico a quello da noi ottenuto dal prodotto di ossidazione della base di E. Fischer per trattamento con alcool e sodio. Brunner dà il punto di fusione 95°, noi invece 97-98°. Da questa sostanza il nostro autore ebbe, per ossidazione col nitrato d'argento, il prodotto, che noi preparammo direttamente ossidando la base indolica. Anche per questo corpo noi abbiamo trovato un punto di fusione un po' superiore a quello indicato dal Brunner 55-56° invece di 50°. Per togliere ogni dubbio sull'identità dei prodotti da noi ottenuti con quelli descritti dal Brunner, abbiamo preparato il derivato bromurato, $C_{11}H_{12}Br_2NO$, e quello nitrico $C_{11}H_{12}(NO_2)NO$, e li abbiamo trovati perfettamente corrispondenti alle indicazioni che si trovano nel lavoro citato.

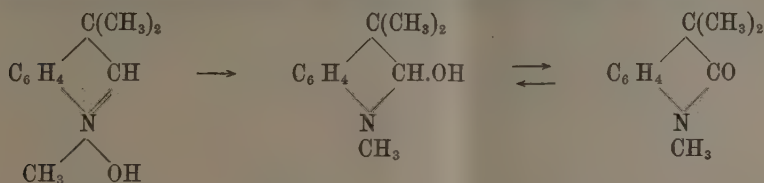
In base alla loro formazione ed in seguito al loro comportamento, il Brunner attribuisce a queste sostanze la seguente costituzione:



(1) Monatshefte für Chemie, 17, pag. 253.

(2) Ibid. 16, pag. 849.

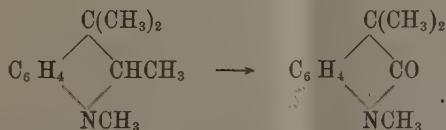
che noi riteniamo abbastanza giustificata. Si potrebbe ammettere naturalmente che il composto quaternario possa esistere anche in forma alcoolica :



massime per spiegare la sua formazione dal composto carbonilico per trattamento con alcool e sodio. La forma quaternaria serve ad intendere meglio la sua sintesi dalla isobutilidenmetilfenilidrazina e la salificazione.

Davanti a questi nuovi fatti la formola fin qui ammessa per rappresentare la costituzione delle basi che si ottengono dagli indoli per azione dei joduri alcoolici va modificata.

Tenendo conto del comportamento della base fin qui chiamata trimetil-tetraidrochinolina proveniente dagli indoli, nell'ossidazione, apparisce assai poco probabile che un simile derivato chinolinico venga in questo modo trasformato in trimetilindolinone e si è invogliati ad ammettere che la detta base invece di una tetraidrochinolina sia piuttosto un derivato d'un diidroindolo o indolina ⁽¹⁾ :



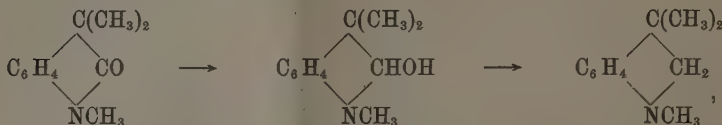
Le tetraidrochinoline sono omologhi nel nucleo dei diidroindoli o indoline e perciò si comprende benissimo, che nel loro comportamento chimico si riscontri molta somiglianza. Dall'altra parte ritenendo che la base idrogenata proveniente dagli indoli sia una tetrametilindolina, diventa evidente l'impossibilità di identificarla con una delle tetraidrotrimetilchinoline. Resterebbe è vero a spiegarsi la trasformazione della trimetilindolina in α -dimetilchinolina eseguita da Ferratini per distillazione del cloridrato sulla polvere di zinco :



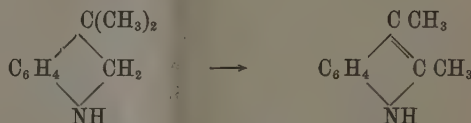
⁽¹⁾ Per la nomenclatura vedi la citata Nota di Brunner: Monatshefte für Chemie, 17, pag. 274.

Ma qui si potrebbe invocare la trasformazione piridica dell'anello pirrolico e ricordare che assieme alla $\alpha\gamma$ -dimetilchinolina si forma pure $\alpha\beta$ -dimetilindolo.

La base da noi ottenuta dal composto ossidrilico per riduzione con acido jodidrico e fosforo, che noi ci aspettavamo essere una dimetiltetraidrochinolina, sarebbe invece naturalmente la trimetilindolina:



dalla quale col metodo di Herzig si ottiene la corrispondente dimetilindolina, il di cui cloridrato per distillazione sulla polvere di zinco dà, oltre ad una base chinolinica, $\alpha\beta$ -dimetilindolo:

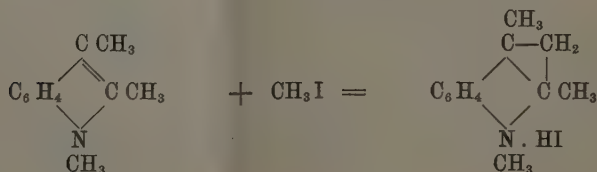


A questo proposito è da notarsi, che il composto ossidrilico stesso si trasforma in trimetilindolo colla massima facilità; come osservò il Brunner e come noi potemmo confermare, basta l'ebollizione con acido cloridrico concentrato. Per questa ragione, riducendo il composto ossidrilico con acido jodidrico si ottiene, assieme alla trimetilindolina, sempre anche trimetilindolo.

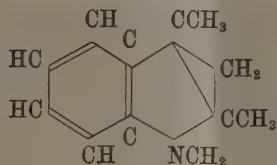
Accettando questa interpretazione della natura chimica dei composti in questione, resta naturalmente a risolvere l'altro problema non meno importante, cioè quello della struttura della base primitiva, che si forma per azione del joduro metilico sugli indoli.

Questa base, che fin ora venne considerata come una trimetildiidrochinolina, si forma dal trimetilindolo per azione del joduro metilico, per addizione del gruppo metilenico, CH_2 .

Ora, tenendo conto di tutti i fatti qui esposti, si potrebbe supporre, che la base, senza essere una diidrochinolina nel senso delle formole fin qui usate, corrisponda allo schema citato in principio di questa Nota, ammettendo che in luogo di un doppio legame essa contenga un anello trimetilenico:

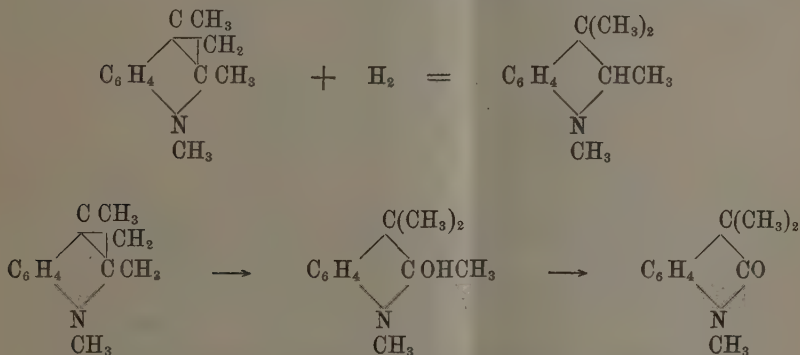


Tutte queste considerazioni noi le esponiamo qui con la *massima riserva*, perchè, come si vede, il problema presenta singolari difficoltà, e perchè i fatti finora noti non permettono ancora una definitiva soluzione del medesimo. Però già ora crediamo di poter fare osservare che la formola enunciata in via d' ipotesi, la quale naturalmente non è altro che la seguente:



non sta senza riscontro nella chimica organica moderna; l' esistenza del gruppo trimetilenico viene ammessa in molti composti, come ed es. nel carone di Baeyer (1).

Supponendo poi, che tanto nella riduzione, che nella ossidazione di questa trimetildiidrochinolina di speciale costituzione, si apra il gruppo trimetilenico in modo da lasciare illeso l' anello indolico, si spiegherebbe facilmente la natura indolinica dei prodotti a cui essa in tale guisa darebbe origine:



Lo studio dell'azione dei joduri alcoolici sugli indoli, si presenta ora, come si vede, sotto un nuovo punto di vista e perciò intendiamo proseguirlo nel prossimo anno accademico.

(1) Berichte 29, pag. 3 e seguenti.

Meccanica. — *Sulle vibrazioni dei corpi elastici.* Nota di O. TEDONE, presentata dal Corrispondente VOLTERRA.

1. Abbiamo mostrato, in una Nota ⁽¹⁾ presentata, contemporaneamente alla presente, a codesta R. Accademia, come si può pervenire alla integrazione delle equazioni del moto vibratorio per un corpo elastico isotropo. Nelle formole che abbiamo stabilito, i valori di u, v, w , nel punto (x_1, y_1, z_1, t_1) dello spazio lineare (x, y, z, t) , sono determinati in funzione dei valori che u, v, w e le derivate di u, v, w , rapporto ad x, y, z, t , prendono su due determinate porzioni di una varietà Σ a tre dimensioni dello stesso spazio (x, y, z, t) ed in queste formole le derivate, rispetto ad x, y, z , compaiono aggruppate nelle espressioni di $\theta, \varpi, \chi, \varrho$. Mostreremo ora come si possono stabilire delle altre formole in cui le derivate di u, v, w rapporto ad x, y, z compaiono raggruppate come nelle componenti delle tensioni.

2. Scriviamo perciò le nostre equazioni nella forma seguente:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{\partial t_{11}}{\partial x} + \frac{\partial t_{12}}{\partial y} + \frac{\partial t_{13}}{\partial z} = X \\ \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} + \frac{\partial t_{21}}{\partial x} + \frac{\partial t_{22}}{\partial y} + \frac{\partial t_{23}}{\partial z} = Y \\ \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + \frac{\partial t_{31}}{\partial x} + \frac{\partial t_{32}}{\partial y} + \frac{\partial t_{33}}{\partial z} = Z \end{array} \right.$$

con

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} -t_{11} = (b^2 - 2a^2)\theta + 2a^2 \frac{\partial u}{\partial x}, \quad -t_{12} = -t_{21} = a^2 \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \\ -t_{22} = (b^2 - 2a^2)\theta + 2a^2 \frac{\partial v}{\partial y}, \quad -t_{23} = -t_{32} = a^2 \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right), \\ -t_{33} = (b^2 - 2a^2)\theta + 2a^2 \frac{\partial w}{\partial z}, \quad -t_{31} = -t_{13} = a^2 \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right), \\ \theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}. \end{array} \right.$$

Se indichiamo ancora con S_4 una porzione dello spazio lineare (x, y, z, t) limitata da una varietà Σ a tre dimensioni soggetta alle solite condizioni generali, con u', v', w' un sistema di tre funzioni regolari in S_4 come u, v, w , distinguiamo con un accento le quantità che dipendono da u', v', w' , ed in-

⁽¹⁾ *Sulla integrazione delle equazioni della elasticità.*

dichiamo con n la direzione positiva della normale a Σ diretta verso l'interno di S_4 , possiamo facilmente stabilire la formola fondamentale seguente:

$$(3) \int_{S_4} (Xu' + Yv' + Zw') dS_4 + \int_{\Sigma} \left\{ \left(L + \frac{\partial u}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) u' + \left(M + \frac{\partial v}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) v' + \left(N + \frac{\partial w}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) w' \right\} d\Sigma \\ - \int_{S_4} (X'u + Y'v + Z'w) dS_4 - \int_{\Sigma} \left\{ \left(L' + \frac{\partial u'}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) u + \left(M' + \frac{\partial v'}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) v + \left(N' + \frac{\partial w'}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) w \right\} d\Sigma = 0$$

dove:

$$(4) \left\{ \begin{aligned} L &= t_{11} \frac{dx}{dn} + t_{12} \frac{dy}{dn} + t_{13} \frac{dz}{dn}, & M &= t_{21} \frac{dx}{dn} + t_{22} \frac{dy}{dn} + t_{23} \frac{dz}{dn}, \\ N &= t_{31} \frac{dx}{dn} + t_{32} \frac{dy}{dn} + t_{33} \frac{dz}{dn}. \end{aligned} \right.$$

Notiamo ancora che se $\varphi(t, x, y, z)$ indica un integrale particolare dell'equazione

$$(5) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0$$

e poniamo:

$\varphi_1 = \varphi[b(t_1 - t), x_1 - x, y_1 - y, z_1 - z]$, $\varphi_2 = \varphi[a(t_1 - t), x_1 - x, y_1 - y, z_1 - z]$,
dove (t_1, x_1, y_1, z_1) sono le coordinate di un punto fisso del nostro spazio a quattro dimensioni, saranno:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} u_1 &= \frac{\partial \varphi_1}{\partial x}, & v_1 &= \frac{\partial \varphi_1}{\partial y}, & w_1 &= \frac{\partial \varphi_1}{\partial z} \\ u_2 &= 0, & v_2 &= -\frac{\partial \varphi_2}{\partial z}, & w_2 &= \frac{\partial \varphi_2}{\partial y} \\ u_3 &= \frac{\partial \varphi_2}{\partial z}, & v_3 &= 0, & w_3 &= -\frac{\partial \varphi_2}{\partial x} \\ u_4 &= -\frac{\partial \varphi_2}{\partial y}, & v_4 &= \frac{\partial \varphi_2}{\partial x}, & w_4 &= 0 \end{aligned} \right.$$

quattro sistemi di integrali particolari delle equazioni (1) quando si ponga $X = Y = Z = 0$.

3. Prehenderemo per φ la funzione

$$(7) \quad \varphi = \frac{t^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} + \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

sicchè risulti:

$$\varphi_1 = \frac{b^2(t_1 - t)^2}{r} + r, \quad \varphi_2 = \frac{a^2(t_1 - t)^2}{r} + r, \quad r = \sqrt{(x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2}$$

ed applicheremo la formola (3), dapprima, al sistema di funzioni u, v, w ,

al sistema u_1, v_1, w_1 , corrispondente alla funzione q data dalla (7), ed allo spazio $S'_{4,b}$ limitato dalla varietà conica C

$$(8) \quad \frac{a(t_1 - t)}{r} - 1 = 0,$$

dalla varietà cilindrica c

$$(9) \quad r = \varepsilon$$

e dalla porzione Σ'_b di una varietà Σ a tre dimensioni soggetta alla condizione di essere incontrata in un solo punto da ogni parallela all'asse t e di non essere toccata dalla parallela a quest'asse condotta pel punto (x_1, y_1, z_1, t_1) . Supporremo inoltre che in $S'_{4,b}$ sia sempre $t_1 > t$ e chiameremo Σ'_b, Σ''_b le porzioni di C e c che insieme a Σ'_b limitano completamente $S'_{4,b}$.

Prima di passare a tirare le nostre conseguenze dalla formola (3) osserveremo che, corrispondentemente alle funzioni:

$$(10) \quad \begin{cases} u_1 = \left[1 - \frac{b^2(t_1 - t)^2}{r^2} \right] \frac{x - x_1}{r}, & v_1 = \left[1 - \frac{b^2(t_1 - t)^2}{r^2} \right] \frac{y - y_1}{r}, \\ w_1 = \left[1 - \frac{b^2(t_1 - t)^2}{r^2} \right] \frac{z - z_1}{r} \end{cases}$$

si ha, su di una varietà di rotazione intorno alla parallela all'asse t condotta pel punto (x_1, y_1, z_1, t) , come è il caso appunto delle varietà C e c :

$$(11) \quad \begin{cases} L_1 = -2(b^2 - 2a^2) \frac{1}{r} \frac{dx}{dn} - 2a^2 \frac{2b^2(t_1 - t)^2}{r^3} \frac{dx}{dn} \\ M_1 = -2(b^2 - 2a^2) \frac{1}{r} \frac{dy}{dn} - 2a^2 \frac{2b^2(t_1 - t)^2}{r^3} \frac{dy}{dn} \\ N_1 = -2(b^2 - 2a^2) \frac{1}{r} \frac{dz}{dn} - 2a^2 \frac{2b^2(t_1 - t)^2}{r^3} \frac{dz}{dn} \end{cases}$$

La (3) nel nostro caso si scriverà intanto

$$(12) \quad \begin{cases} \int_{S'_{4,b}} (Xu_1 + Yv_1 + Zw_1) dS'_{4,b} + \int_{\Sigma'_b + \Sigma''_b + \Sigma'''_b} \left\{ \left(L + \frac{\partial u}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) u_1 + \left(M + \frac{\partial v}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) v_1 + \left(N + \frac{\partial w}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) w_1 \right\} d\Sigma_b \\ - \int_{\Sigma'_b + \Sigma''_b + \Sigma'''_b} \left\{ \left(L_1 + \frac{\partial u_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) u + \left(M_1 + \frac{\partial v_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) v + \left(N_1 + \frac{\partial w_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) w \right\} d\Sigma_b = 0. \end{cases}$$

Su Σ'_b si ha:

$$u_1 = v_1 = w_1 = 0$$

e per le (11)

$$L_1 + \frac{\partial u_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} = \frac{4a^2}{r} \frac{dx}{dn} \left[1 - \frac{b^2(t_1 - t)^2}{r^2} \right] - 2b^2 \frac{x - x_1}{r} \left[\frac{dr}{dn} - \frac{t_1 - t}{r} \frac{dt}{dn} \right] = 0.$$

per essere

$$\frac{dr}{dn} = -\frac{1}{\sqrt{1 + b^2}}, \quad \frac{dt}{dn} = -\frac{b}{\sqrt{1 + b^2}}.$$

Similmente si troverebbe:

$$M_1 + \frac{\partial v_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} = 0, \quad N_1 + \frac{\partial w_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} = 0,$$

sicchè ne viene che l'insieme degli integrali estesi a Σ_b'' che compaiono in (12) si riduce a zero identicamente.

L'insieme degli integrali estesi a Σ_b''' , osservando che su c è $\frac{dt}{dn} = 0$, $\frac{dr}{dn} = 1$, si riduce, invece, a

$$\begin{aligned} & \int_{\Sigma_b'''} (L u_1 + M v_1 + N w_1) d\Sigma_b''' - \int_{\Sigma_b'''} (L_1 u + M_1 v + N_1 w) d\Sigma_b''' = \\ & -(b^2 - 2a^2) \int_{\Sigma_b'''} \theta \frac{d}{dr} \left[\frac{b^2(t_1 - t)^2}{r} + r \right] d\Sigma_b''' - 2a^2 \int_{\Sigma_b'''} \left(\frac{du}{dr} \frac{dx}{dr} + \frac{dv}{dr} \frac{dy}{dr} + \frac{dw}{dr} \frac{dz}{dr} \right) \left[1 - \frac{b^2(t_1 - t)^2}{r^2} \right] d\Sigma_b''' \\ & + 2(b^2 - 2a^2) \int_{\Sigma_b'''} \left(u \frac{dx}{dr} + v \frac{dy}{dr} + w \frac{dz}{dr} \right) \frac{d\Sigma_b'''}{r} + 2a^2 \int_{\Sigma_b'''} \frac{2b^2(t_1 - t)^2}{r^3} \left(u \frac{dx}{dr} + v \frac{dy}{dr} + w \frac{dz}{dr} \right) d\Sigma_b''' . \end{aligned}$$

Facendo impiccolire ε indefinitamente si trova subito:

$$(14) \left\{ \begin{aligned} & \lim_{\varepsilon=0} \int_{\Sigma_b'''} \theta \frac{d}{dr} \left[\frac{b^2(t_1 - t)^2}{r} + r \right] d\Sigma_b''' = -4\pi b^2 \int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t)^2 \theta(x_1, y_1, z_1, t) dt \\ & \lim_{\varepsilon=0} \int_{\Sigma_b'''} \left(u \frac{dx}{dr} + v \frac{dy}{dr} + w \frac{dz}{dr} \right) \frac{d\Sigma_b'''}{r} = 0 . \end{aligned} \right.$$

Per trovare il limite degli altri due integrali cominciamo col dire che noi supponiamo u, v, w funzioni finite e continue insieme alle derivate parziali del primo e del secondo ordine rispetto a tutte le variabili x, y, z, t anche nella porzione del nostro spazio a quattro dimensioni limitato da C, Σ e c in cui è verificata la condizione $r \leq \varepsilon$. In questa ipotesi, indicando semplicemente con u i valori che questa funzione acquista su Σ_b''' , si potrà scrivere

$$\begin{aligned} & u = u(x_1, y_1, z_1, t) \\ & + r \left[\frac{\partial u(x_1, y_1, z_1, t)}{\partial x_1} \frac{dx}{dr} + \frac{\partial u(x_1, y_1, z_1, t)}{\partial y_1} \frac{dy}{dr} + \frac{\partial u(x_1, y_1, z_1, t)}{\partial z_1} \frac{dz}{dr} \right] + A r^2 \end{aligned}$$

A essendo una quantità finita. In virtù della formola testè scritta si avrà:

$$\begin{aligned} & \int_{\Sigma_b'''} \frac{du}{dr} \frac{dx}{dr} \left[1 - \frac{b^2(t_1 - t)^2}{r^2} \right] d\Sigma_b''' = \\ & \int_{t_0}^{t_1} \left[1 - \frac{b^2(t_1 - t)^2}{\varepsilon^2} \right] dt \int_{\omega} \frac{dx}{dr} \left[\frac{\partial u(x_1, y_1, z_1, t)}{\partial y_1} \frac{dx}{dr} + \frac{\partial u(x_1, y_1, z_1, t)}{\partial y_1} \frac{dy}{dr} + \frac{\partial u(x_1, y_1, z_1, t)}{\partial z_1} \frac{dz}{dr} + 2A\varepsilon \right] d\omega \end{aligned}$$

essendo ω la superficie di una sfera a tre dimensioni di raggio uno e t_0 il valore di t che corrisponde alla intersezione di Σ con la parallela all'asse t condotta pel punto (x_1, y_1, z_1, t_1) . Quindi, poichè:

$$\int_{\omega} \frac{dx}{dr} d\omega = \int_{\omega} \frac{dy}{dr} d\omega = \int_{\omega} \frac{dz}{dr} d\omega = \int_{\omega} \frac{dz}{dr} \frac{dy}{dr} d\omega = \int_{\omega} \frac{dy}{dr} \frac{dz}{dr} d\omega = \int_{\omega} \frac{dz}{dr} \frac{dx}{dr} d\omega = 0,$$

$$\int_{\omega} \left(\frac{dx}{dr}\right)^2 d\omega = \int_{\omega} \left(\frac{dy}{dr}\right)^2 d\omega = \int_{\omega} \left(\frac{dz}{dr}\right)^2 d\omega = \frac{4\pi}{3},$$

risulta subito

$$\lim_{\varepsilon=0} \int_{\Sigma_b'''} \frac{du}{dr} \frac{dx}{dr} \left[1 - \frac{b^2(t_1-t)^2}{r^2} \right] d\Sigma_b''' = -\frac{4\pi b^2}{3} \int_{t_0}^{t_1} (t_1-t)^2 \frac{\partial u(x_1, y_1, z_1, t)}{\partial x_1} dt.$$

Se applichiamo questi ragionamenti a ciascuna delle parti che compongono i due integrali che compariscono in (13) e di cui cerchiamo i limiti, si trovano facilmente le due formole:

$$(15) \left\{ \begin{aligned} \lim_{\varepsilon=0} \int_{\Sigma_b'''} \left(\frac{du}{dr} \frac{dx}{dr} + \frac{dv}{dz} \frac{dy}{dz} + \frac{dw}{dz} \frac{dz}{dr} \right) \left[1 - \frac{b^2(t_1-t)^2}{r^2} \right] d\Sigma_b''' &= -\frac{4\pi b^2}{3} \int_{t_1}^{t_1} (t_1-t)^2 \theta(x_1, y_1, z_1, t) dt \\ \lim_{\varepsilon=0} \int_{\Sigma_b'''} \frac{2b^2(t_1-t)^2}{r^3} \left(u \frac{dx}{dr} + v \frac{dy}{dr} + w \frac{dz}{dr} \right) d\Sigma_b''' &= \frac{8\pi b^2}{3} \int_{t_0}^{t_1} (t_1-t)^2 \theta(x_1, y_1, z_1, t) dt. \end{aligned} \right.$$

Riunendo questi risultati possiamo dunque concludere che l'insieme degli integrali estesi a Σ_b''' , quando $\varepsilon = 0$, si riduce a

$$(16) \quad 4\pi b^4 \int_{t_0}^{t_1} (t_1-t)^2 \theta(x_1, y_1, z_1, t) dt$$

per cui, se indichiamo con $S_{4,b}$ e Σ_b ciò che diventano $S'_{4,b}$ e Σ'_b quando $\varepsilon = 0$, potremo scrivere la formola

$$(17) \quad 4\pi b^4 \int_{t_0}^{t_1} (t_1-t)^2 \theta(x_1, y_1, z_1, t) dt = - \int_{S_{4,b}} (Xu_1 + Yv_1 + Zw_1) dS_{4,b}$$

$$- \int_{\Sigma_b} \left\{ \left(L + \frac{\partial u}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) u_1 + \left(M + \frac{\partial v}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) v_1 + \left(N + \frac{\partial w}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) w_1 \right\} d\Sigma_b$$

$$+ \lim_{\varepsilon=0} \int_{\Sigma'_b} \left\{ \left(L_1 + \frac{\partial u_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) u + \left(M_1 + \frac{\partial v_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) v + \left(N_1 + \frac{\partial w_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) w \right\} d\Sigma'_b.$$

È facile vedere che il limite dell'ultimo integrale, in questa formola, è finito. Se indichiamo, infatti, con u_0, v_0, w_0 i valori di u, v, w nel punto (x_1, y_1, z_1, t_0) e facciamo nelle formole precedenti:

$$u = u_0, \quad v = v_0, \quad w = w_0,$$

troviamo

$$\lim_{\varepsilon=0} \int_{S'_b} \left\{ \left(L_1 + \frac{\partial u_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) u_0 + \left(M_1 + \frac{\partial v_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) v_0 + \left(N_1 + \frac{\partial w_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) w_0 \right\} dS'_b = 0$$

per cui

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon=0} \int_{S'_b} \left\{ \left(L_1 + \frac{\partial v}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) u + \left(M_1 + \frac{\partial v_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) v + \left(N_1 + \frac{\partial w_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) w \right\} dS'_b = \\ \int_{S_b} \left\{ \left(L_1 + \frac{\partial u_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) (u - u_0) + \left(M_1 + \frac{\partial v_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) (v - v_0) + \left(N_1 + \frac{\partial w_1}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) (w - w_0) \right\} dS_b \end{aligned}$$

e l'ultimo integrale è certamente proprio.

4. Andiamo ora a stabilire delle formole analoghe alla (17) per le espressioni:

$$(18) \quad \varpi = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \right), \quad \kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \right), \quad \varrho = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right).$$

Applicheremo perciò la formola (3) al sistema di funzioni u, v, w , al sistema di funzioni u_2, v_2, w_2 , corrispondenti alla funzione g data dalla (7), ed allo spazio $S'_{4,a}$ limitato dalla varietà conica C'

$$(19) \quad \frac{a(t_1 - t)}{r} - 1 = 0,$$

dalla varietà cilindrica c e dalla parte S'_a della stessa varietà Σ di prima e chiameremo S''_a, S'''_a le parti di C' e di c che insieme a S'_a determinano il contorno completo di $S'_{4,a}$.

In questo caso abbiamo:

$$(20) \quad u_2 = 0, \quad v_2 = - \left[1 - \frac{a^2(t_1 - t)^2}{r^2} \right] \frac{z - z_1}{r}, \quad w_2 = \left[1 - \frac{a^2(t_1 - t)^2}{r^2} \right] \frac{y - y_1}{r}$$

e corrispondentemente su C' e c

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} L_2 = 0, \quad M_2 = a^2 \frac{dr}{dn} \frac{z - z_1}{r} \left[-\frac{1}{r} + 3 \frac{a^2(t_1 - t)^2}{r^3} \right], \\ N_2 = -a^2 \frac{dr}{dn} \frac{y - y_1}{r} \left[-\frac{1}{r} + 3 \frac{a^2(t_1 - t)^2}{r^3} \right]. \end{array} \right.$$

La (3), in queste ipotesi, si scriverà

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_{S'_{4,a}} (Yv_2 + Zw_2) dS'_{4,a} + \int_{S'_a + S''_a + S'''_a} \left\{ \left(M + \frac{\partial u}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) v_2 + \left(N + \frac{\partial w}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) w_2 \right\} dS_a \\ - \int_{S'_a + S''_a + S'''_a} \left\{ L_2 u + \left(M_2 + \frac{\partial w_2}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) v + \left(N_2 + \frac{\partial w_2}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) w \right\} dS_a = 0. \end{array} \right.$$

Ora su Σ''_a è $v_z = w_z = 0$, $L_z = 0$

$$M_z + \frac{\partial v_z}{\partial t} \frac{dt}{dn} = a^2 \frac{z - z_1}{r^2} \frac{dr}{dn} \left[-1 + \frac{a^2 (t_1 - t)^2}{r^2} \right] + 2a^2 \frac{(z - z_1)(t_1 - t)}{r^3} \left[a^2 \frac{t_1 - t}{r} \frac{dr}{dn} \frac{dt}{dn} \right] = 0$$

$$N_z + \frac{\partial w_z}{\partial t} \frac{dt}{dn} = 0,$$

quindi l'insieme degli integrali estesi a Σ''_a che compaiono in (22), è identicamente nullo.

L'insieme degli integrali estesi a Σ'''_a , invece, ricordando che su Σ'''_a è $\frac{dt}{dn} = 0$, $\frac{dr}{dn} = 1$, si riduce a

$$(23) \quad - \int_{\Sigma'''_a} (M_z v + N_z w) d\Sigma'''_a + \int_{\Sigma'''_a} (M v_z + N w_z) d\Sigma'''_a =$$

$$a^2 \int_{\Sigma'''_a} \left(v \frac{dz}{dr} - w \frac{dy}{dr} \right) \frac{d\Sigma'''_a}{r} - 3a^4 \int_{\Sigma'''_a} \frac{(t_1 - t)^2}{r^3} \left(v \frac{dz}{dr} - w \frac{dy}{dr} \right) d\Sigma'''_a$$

$$- (b^2 - 2a^2) \int_{\Sigma'''_a} \theta \left(v_2 \frac{dy}{dr} + w_2 \frac{dz}{dr} \right) d\Sigma'''_a - 2a^2 \int_{\Sigma'''_a} \left(\frac{dv}{dr} v_2 + \frac{dw}{dr} w_2 \right) d\Sigma'''_a$$

$$- 2a^2 \int_{\Sigma'''_a} \left[\left(\varpi \frac{dz}{dr} - \varrho \frac{dx}{dr} \right) v_2 + \left(\chi \frac{dx}{dr} - \varpi \frac{dy}{dr} \right) w_2 \right] d\Sigma'''_a.$$

Ora, ripetendo delle considerazioni già fatte, si trova facilmente:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\Sigma'''_a} \left(v \frac{dz}{dr} - w \frac{dy}{dr} \right) \frac{d\Sigma'''_a}{r} = 0,$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\Sigma'''_a} \frac{(t_1 - t)^2}{r^3} \left(v \frac{dz}{dr} - w \frac{dy}{dr} \right) d\Sigma'''_a = - \frac{8\pi}{3} \int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t)^2 \varpi(x_1, y_1, z_1, t) dt,$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\Sigma'''_a} \left(\frac{dv}{dr} v_2 + \frac{dw}{dr} w_2 \right) d\Sigma'''_a = - \frac{8\pi a^2}{3} \int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t)^2 \varpi(x_1, y_1, z_1, t) dt,$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\Sigma'''_a} \left[\left(\varpi \frac{dz}{dr} - \varrho \frac{dx}{dr} \right) v_2 + \left(\chi \frac{dx}{dr} - \varpi \frac{dy}{dr} \right) w_2 \right] d\Sigma'''_a$$

$$= \frac{8\pi a^4}{3} \int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t)^2 \varpi(x_1, y_1, z_1, t) dt,$$

mentre è identicamente

$$v_2 \frac{dy}{dr} + w_2 \frac{dz}{dr} = 0,$$

sicchè, per $\epsilon = 0$, l'espressione (23) si riduce a

$$8\pi a^4 \int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t)^2 \varpi(x_1, y_1, z_1, t) dt.$$

Se dunque indichiamo con $S_{4,a}$, Σ_a ciò che diventano $S'_{4,a}$, Σ'_a quando ϵ tende a zero potremo scrivere la formola

$$(24) \quad 8\pi a^4 \int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t)^2 \varpi(x_1, y_1, z_1, t) dt = - \int_{S_{4,a}} (Yv_2 + Zw_2) dS_{4,a} \\ - \int_{\Sigma_a} \left\{ \left(M + \frac{\partial v}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) v_2 + \left(N + \frac{\partial w}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) w_2 \right\} d\Sigma_a \\ + \lim_{\epsilon=0} \int_{\Sigma'_a} \left\{ L_2 u + \left(M_2 + \frac{\partial v_2}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) v + \left(N_2 + \frac{\partial w_2}{\partial t} \frac{dt}{dn} \right) w \right\} d\Sigma'_a.$$

Come prima si vede facilmente che l'ultimo integrale è finito.

Le altre formole, relative a χ e ϱ che si potrebbero stabilire direttamente partendo dagli altri due sistemi di funzioni u_3, v_3, w_3 ; u_4, v_4, w_4 corrispondenti alla funzione φ data dalla (7) si otterranno dalla (24), facilmente, con lo scambio circolare delle quantità X, Y, Z ; u, v, w e col mutare l'indice 2 successivamente negli indici 3 e 4.

5. Derivando una volta, le formole (17), (24) e le analoghe in χ e ϱ , rispetto a t_1 e indicando con $8\pi b^2 T$, $8\pi a^2 P$, $8\pi a^2 Q$, $8\pi a^2 R$ i secondi membri delle formole che così risultano, si può scrivere:

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} b^2 \int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t) \theta(x_1, y_1, z_1, t) dt &= T \\ 2a^2 \int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t) \varpi(x_1, y_1, z_1, t) dt &= P, \quad 2a^2 \int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t) \chi(x_1, y_1, z_1, t) dt = Q, \\ 2a^2 \int_{t_0}^{t_1} (t_1 - t) \varrho(x_1, y_1, z_1, t) dt &= R. \end{aligned} \right.$$

Da queste formole, operando come nella Nota citata in principio, si determinano facilmente i valori di u, v, w nel punto (x_1, y_1, z_1, t) nel modo voluto.

Matematica. — *Sulla trasformazione delle equazioni lineari omogenee alle derivate parziali del secondo ordine con due variabili indipendenti.* Nota del dott. ONORATO NICCOLETTI, presentata dal Socio LUIGI BIANCHI.

Meccanica. *Sul moto di un corpo rigido intorno ad un punto fisso.* Nota di T. LEVI-CIVITA, presentata dal Socio BELTRAMI.

Meccanica. — *Sul moto dei sistemi con tre gradi di libertà.* Nota di T. LEVI-CIVITA, presentata dal Socio BELTRAMI.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Fisica. — *Variazione secolare dell'inclinazione magnetica.* Nota del dott. G. FOLGHERAITER, presentata dal Socio BLASERNA.

Le prime misure dell'inclinazione magnetica furono fatte a Londra da Roberto Norman nel 1576 e da Gilbert nel 1600 (¹). A Parigi le osservazioni di questo elemento magnetico furono incominciate solo molto più tardi, nel 1671, e da quest'epoca si ha una serie di misure, dalle quali si deduce, che l'inclinazione andò ivi costantemente diminuendo in modo che da 75° è ora ridotta dopo due secoli ed un quarto a 65°5'.

Anche nelle altre località d'Europa ove furono fatte analoghe misure si è trovata per l'inclinazione una diminuzione continua, ma non è ancora bene conosciuta la legge, secondo la quale essa varia col tempo.

Se dai valori ottenuti per l'inclinazione a Londra da Norman e Gilbert, che sono per le epoche 1576 e 1600 rispettivamente 71°50' e 72°, si volessero dedurre i corrispondenti valori per Parigi, ammettendo in prima approssimazione, che la differenza d'inclinazione magnetica tra Parigi e Londra sia stata allora quale è oggi di circa 2°, si avrebbe

per il 1576	69°50'
" 1600	70° 0'

Ne verrebbe di conseguenza, che l'inclinazione magnetica nel secolo XVII avrebbe dovuto crescere per raggiungere il suo massimo, probabilmente assai vicino al valore trovato nel 1671, per poi diminuire continuamente.

Ad onda degli errori molto grandi da cui potevano essere affette le prime misure dell'inclinazione sia per il modo di calamitare e sospendere gli aghi, sia per altre cause a noi ignote (²), questa conclusione non deve essere giudicata troppo azzardata: essa trova conferma nel fatto dell'uso continuo della

(¹) I. C. Poggendorff, *Geschichte der Physik*, p. 278 e seg. Leipzig, 1879.

(²) Lo scopritore dell'inclinazione Hartmann (nel 1544) aveva osservato, che un ago di declinazione s'inclinava, dopo essere stato magnetizzato, di circa 9°. Vedi Poggendorff, op. cit., pag. 277.

bussola dal secolo XIII in poi. Se l'inclinazione magnetica nei secoli anteriori al 1600 avesse avuto dei valori più grandi che dopo tale epoca, e se le sue variazioni fossero state dell'ordine di grandezza che le attuali, il polo nord magnetico si sarebbe avvicinato assai all'Europa, ed i navigatori dei mari posti alle latitudini anche di poco superiori a quelle di Parigi e Londra avrebbero dovuto nei loro viaggi accorgersi, che l'ago magnetico delle loro bussole in certe regioni assumeva posizioni quasi indifferenti (dove l'inclinazione era press'a poco 90°, e perciò la componente orizzontale del magnetismo terrestre era circa zero), e che attraversando da una parte all'altra quelle regioni l'ago della bussola girava di 180°. Tali rapide variazioni non sarebbero certamente sfuggite a persone pratiche nell'uso della bussola come lo sono i marinai; ed è da credere perciò, che l'inclinazione magnetica dal XIII secolo in poi non ha mai raggiunto il valore di 90° nell'Europa e nelle regioni solcate da navi europee.

Sull'andamento dell'inclinazione magnetica non si hanno altre notizie, ed anche le misure degli ultimi anni sono insufficienti per stabilire, quale sia la forma e l'estensione del suo ciclo. Tuttavia le serie di osservazioni fatte negli osservatorii magnetici furono utilizzate per calcolare mediante formole empiriche il valore dell'inclinazione per una data località in un'epoca qualunque. Coll'aiuto di queste per esempio si è trovato, che il minimo dell'inclinazione a Berlino cadrebbe nel 1902 col valore 66°38': per Göttingen Kohlrausch ha dato come minimo il valore di 65°50' per l'epoca 1935: Chistoni ha calcolato, che il minimo d'inclinazione avverrà per Milano nel 1910, per Padova nel 1930, per Venezia nel 1960 (1).

Ma per mostrare quanto poca fiducia si debba porre nei valori ottenuti da formole empiriche, le cui costanti sono calcolate su dati sperimentali poco numerosi, forse non ancora sufficientemente precisi allo scopo e talvolta non confrontabili neppure tra loro, perchè ottenuti con istrumenti diversi, aggiungerò ancora, che Eschenhagen ha dedotto come epoca del minimo a Wilhelms-haven l'anno 1889,1. Ora da un lavoro di Schück (2) che riassume le variazioni dell'inclinazione magnetica in Europa dal 1885 al 1893 si ricavano per questo elemento magnetico in quella località i seguenti valori:

Anno 1885	67°58',4	Anno 1889	68° 2',5
" 1886	68° 0',0	" 1890	67°59',9
" 1887	68° 2',2	" 1891	67°57',6
" 1888	68° 1',3	" 1892	67°57',3

che mostrano chiaramente, come l'inclinazione magnetica non ha cessato di diminuire.

Dallo stesso lavoro di Schück s'impara, che nei vari osservatori provvisti di istrumenti discretamente sensibili le variazioni d'inclinazione fra un anno e l'altro nella stessa località differiscono di quantità discretamente

(1) G. Neumayer, *Atlas des Erdmagnetismus*. Gotha, 1891, pag. 10.

(2) *Die Aenderung der Elemente des Erdmagnetismus in Europa*. Meteorologische Zeitschrift, vol. XII, 1895, pag. 318.

grandi tra loro. E quantunque la misura di quest'elemento magnetico sia piuttosto difficile, pure è probabile che le differenze in parte almeno siano reali, e che la legge secondo la quale varia l'inclinazione anche entro limiti di tempo abbastanza ristretti, non sia così semplice da essere rappresentabile con una funzione di 2° grado.

Io credo d'aver trovato un metodo indiretto per allargare le nostre cognizioni sopra le variazioni secolari dell'inclinazione magnetica. Esso è basato sulla proprietà, che hanno le argille di magnetizzarsi durante la cottura e di conservare perennemente il magnetismo acquistato per l'azione induttrice del campo magnetico terrestre (almeno fino a che non vengano nuovamente riscaldate ad alte temperature o sottoposte all'azione di campi magnetici intensi). Ora sono pervenuti fino a noi intatti, perchè dimenticati sotto terra nelle tombe antiche, degli oggetti di argilla cotta di cui possiamo conoscere entro limiti relativamente ristretti l'epoca ed il luogo della loro fabbricazione. Essi portano con sè come carattere indelebile l'orientazione del magnetismo terrestre in quell'epoca e di quel luogo, e se noi siamo in grado di stabilire con certezza la posizione, nella quale tali oggetti erano stati collocati durante la cottura, possiamo dedurre dall'orientazione del loro magnetismo la direzione della forza magnetizzante, che su di essi ha agito.

È certo difficile giudicare ora sulla posizione, nella quale erano stati collocati entro la fornace molti degli oggetti di terracotta, che ornano ora musei pubblici e privati presso tutte le nazioni civili: ma per alcuni di essi, come vedremo, in base a dei criterî razionali è impossibile non ammettere, che non siano stati disposti entro la fornace coll'asse sensibilmente verticale.

Prima però di esporre quali sono stati i criterî, che mi hanno guidato nella scelta del materiale da sottoporre ad esame, ed i risultati ottenuti, credo opportuno studiare:

1.° Se l'orientazione attuale del magnetismo negli oggetti fittili antichi corrisponde realmente a quella del magnetismo in essi indotto nell'atto della cottura; il che vuol dire, se e fino a qual punto la forza coercitiva delle argille cotte ha resistito all'azione induttrice continua del magnetismo terrestre.

2.° Con quale esattezza si arriva a determinare sperimentalmente la direzione di un campo magnetico inducente dall'orientazione e distribuzione del magnetismo da esso indotto in oggetti di varie forme e dimensioni.

I. Forza coercitiva delle argille cotte.

Già R. Boyle⁽¹⁾ alla fine del secolo XVII sapeva, che i mattoni durante la loro cottura diventavano delle vere calamite permanenti, e che l'orientazione del loro magnetismo era conforme alla direzione del campo magnetico terrestre.

Molto posteriormente Beccaria, al quale probabilmente non era nota la scoperta di Boyle (così almeno appare da una lettera, che egli scrisse al conte Luigi Cotti⁽²⁾), riporta alcuni casi in cui mattoni, che erano stati fulminati,

(1) *Observations sur la Physique* ecc. vol. X, 1777, pag. 14. Vedi pure questi Rendiconti, serie 5^a, vol III, 2° sem. 1894, pag. 169.

(2) *Observations sur la Physique*, ecc. vol. IX, 1777, pag. 382.

possedevano del magnetismo permanente: ma egli non sapeva, che tale magnetizzazione si producesse anche per effetto della cottura, e solo attribuiva ai mattoni fulminati una forza coercitiva più o meno grande secondo il maggiore o minor grado di cottura avuta nella fornace.

Si deve al Gherardi ⁽¹⁾ uno studio abbastanza importante sul magnetismo delle terre cotte. Egli ha confermato l'esistenza del magnetismo dei mattoni, ed ha trovato, che questi « *ritengono* (il loro magnetismo) *tenacissima-mente e nel senso fisso in cui lo concepirono*, qualunque sia poi la direzione, che loro si dia nel metterli in opera, in cui siano lasciati anche per « secoli, o che ne venga pure le cento volte tramutata col tempo ». E dall'esame di altri oggetti di terracotta, stoviglie, ecc. provenienti dalle più svariate regioni d'Italia, Egitto ecc. e fabbricate in epoche molto diverse incominciando dall'attuale fino ai tempi dei Romani, Etruschi, ha concluso che il magnetismo permanente si riscontra in ogni sorta di vasi (escluse le sole porcellane) di tutti i tempi e di qualsiasi paese.

In realtà però le ricerche fatte dal Gherardi hanno avuto quasi esclusivamente l'obiettivo di dimostrare l'esistenza di magnetismo permanente (bipolare) nelle argille cotte e di vedere la sua influenza sopra le misure degli elementi magneto-tellurici entro gli edifici: il fatto invece che le argille cotte ritengono il loro magnetismo tenacissimamente e nel senso fisso in cui lo concepirono, è piuttosto accennato che dimostrato.

È scopo mio di studiare se e fino a quale punto la forza coercitiva delle terrecotte, che da remotissimi tempi sono giunte fino a noi, ha resistito all'azione induttrice continua del campo magnetico terrestre, al quale sono state sottoposte in tutto l'intervallo di tempo trascorso dall'epoca della loro cottura ai giorni nostri.

Innanzi tutto credo necessario di stabilire il significato di forza coercitiva, che non viene adoperata dai varî autori sempre nello stesso senso, e che fino a pochi anni addietro non era una quantità sottoposta al calcolo.

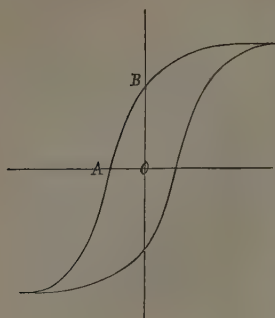
Generalmente s'intende per forza coercitiva la resistenza, che si oppone all'orientazione del magnetismo in una sostanza magnetica posta in campo magnetico, oppure la resistenza alla disorientazione del magnetismo quando la forza magnetizzante cambi direzione o cessi d'agire.

Da altri si definisce ancora la forza coercitiva la proprietà, che possiede un corpo magnetico di acquistare per l'azione di un campo magnetico una maggiore o minore quantità di magnetismo permanente ⁽²⁾. Con questa definizione si mette in relazione il concetto della forza coercitiva con quello della suscettività magnetica.

(1) *Sul magnetismo polare di palazzi ed altri edifizî in Torino*. Nuovo Cimento, vol. XVI, 1862, pag. 384. — *Sopra una speciale esperienza attinente al magnetismo delle terrecotte*. Id., vol. XVIII, 1863, pag. 103.

(2) A. L. Holz, *Ueber die Coercitivkraft des Magneteisenstein und des glasharten Stahles*. Wied. Ann. vol. V, 1878, pag. 169. Anche A. Abt in una sua Nota: *Ueber das magnetische Verhalten des moraviczauer Magnetits im Vergleich zu Stahl*. (Wied. Ann. vol. XLV, 1892, pag. 88), implicitamente ritiene come valore della forza coercitiva la maggiore o minore quantità di magnetismo permanente acquistato per induzione.

Le due definizioni della forza coercitiva rappresentano evidentemente due cose diverse. Teniamo presente il ciclo scoperto e studiato da Ewing, che dà



le variazioni d'intensità di calamitazione colla forza magnetizzante: Se le ascisse rappresentano la forza magnetizzante e le ordinate l'intensità di calamitazione prodotta, nel primo caso è definita e determinata la forza coercitiva dal valore dell'ascissa corrispondente all'ordinata zero, ossia è rappresentata dalla forza necessaria per togliere ad un corpo magnetizzato il suo magnetismo permanente: nel secondo caso invece la forza coercitiva è definita e misurata dall'ordinata OB all'origine, che rappresenta il magnetismo permanente della sostanza dopochè ha cessato d'agire la forza magnetizzante.

Io mi atterrò al primo dei due modi di definire la forza coercitiva, che risponde meglio all'antico concetto generico, il quale delineava la differenza intrinseca tra il comportamento del ferro e dell'acciaio.

Le cause, che possono avere influito per fare variare l'orientazione del magnetismo permanente nelle terre cotte antiche sono essenzialmente la temperatura e l'azione del campo magnetico terrestre. Esaminiamo singolarmente i possibili effetti dovuti a queste due diverse cause.

È noto, che la forza coercitiva di una sostanza dipende essenzialmente dalle condizioni termiche, nelle quali si trova. Così nel ferro dolce essa è assai piccola ancora a temperatura ordinaria, mentre nelle stesse condizioni è grande nell'acciaio; ma se questo viene riscaldato, la sua forza coercitiva va successivamente diminuendo, e viene con ciò sempre più reso facile il compito delle forze orientatrici, tanto che a 300° una sbarra di acciaio può essere calamitata per la sola azione del campo magnetico terrestre comportandosi come il ferro dolce (¹). L'ossido ferroso-ferrico (magnetite) che costituisce la sostanza magnetica più importante, e forse l'unica, delle argille cotte, si comporta come l'acciaio, solo la sua forza coercitiva è un po' minore come risulta dai lavori di Holz e di Abt (²).

Nel caso dei vasi fittili antichi, dopochè hanno subita la cottura e sono stati quindi magnetizzati, le variazioni di temperatura sono comprese entro limiti abbastanza ristretti e conosciuti, perchè sono dati dalle variazioni massime di temperatura nelle varie ore di un giorno e nelle varie stagioni di un anno, e noi possediamo indizi sicuri, che tali variazioni circa 25 o 30

(¹) G. Poloni, *Sul magnetismo permanente dell'acciaio a diverse temperature*. Memoria della R. Acc. dei Lincei, Classe Scienze fisiche ecc. 3ª serie, vol. XII, 1882, pag. 481.

(²) Vedi memorie citate. Potrebbe nascere il dubbio, che l'ossido ferroso-ferrico, che si forma per reazioni chimiche durante la cottura delle argille, non si comporti come la magnetite naturale. Per levarmi il dubbio feci una serie di esperienze i cui risultati verranno più oltre riportati, che avevano appunto lo scopo di vedere fino a quale temperatura si potea impunemente riscaldare un pezzo di argilla cotta, senza che l'induzione terrestre ne disorientasse il magnetismo.

secoli addietro non erano molto diverse dalle attuali. Anche nei vasi fittili perciò come nelle calamite comuni, si sarà stabilito dopo un certo numero di anni uno stato normale di calamitazione corrispondente alle massime variazioni di temperatura, saranno state cioè eliminate un po' alla volta le variazioni transitorie del magnetismo, rimanendo unicamente quelle permanenti, che stabiliscono il valore del coefficiente termico delle sostanze stesse. Per questo riguardo quindi non c'è da temere che l'orientazione del magnetismo nei vasi antichi abbia potuto variare.

Prima di esaminare se ed in che modo l'azione induttrice del campo magnetico terrestre continua per tanti secoli ha prodotto notevole cambiamento nell'orientazione del magnetismo delle terre cotte, devo fare notare, che quantunque di quella forza siano state studiate le variazioni soltanto da poco più di mezzo secolo, pure è lecito arguire che anche all'epoca etrusca e romana la sua intensità non doveva essere, almeno nell'Europa meridionale, di molto superiore all'attuale. Esaminando le ricerche fatte sul valore della componente orizzontale nei vari paesi d'Europa ⁽¹⁾ si trova quasi concordemente, che la variazione annua di tale elemento magnetico si aggira attorno al valore medio $+ 0.0002$, ed in questo numero è compreso pure l'aumento che deriva dalla diminuzione dell'inclinazione. Anche se si volesse supporre, che l'intensità partendo dall'epoca attuale e ritornando indietro verso i primi periodi della civiltà abbia avuto un valore sempre più grande, si arriverebbe alla conclusione, che trenta secoli fa essa sarebbe stata ancora minore di un'unità (C. G. S.). A maggior ragione si arriva a questa conclusione se si considera, che ora siamo in un periodo di aumento dell'intensità, e che quindi per lo addietro, almeno fino a mezzo secolo fa, il suo valore era più piccolo che al presente, e che probabilmente anche l'intensità come gli altri elementi magnetici percorrerà un ciclo chiuso.

Non voglio dare a questa conclusione un peso maggiore di quanto possa valere, solo m'interessa di fare notare, che anche nella peggiore ipotesi la forza magnetica della Terra molti secoli addietro era come ora di gran lunga inferiore al valore della forza coercitiva dell'acciaio e della magnetite, alla forza ⁽²⁾ cioè necessaria per annullare o cambiare orientazione al loro magnetismo.

(1) G. Neumayer, op. cit., pag. 13.

(2) Che campi magnetici deboli siano insufficienti a far variare a temperatura ordinaria l'orientazione del magnetismo permanente nell'acciaio e perfino anche nel ferro è stato dimostrato sperimentalmente. Dagli studi fatti da Rowland risulta, che il magnetismo indotto sviluppato da deboli campi magnetici è temporaneo, e che coll'acciaio il fenomeno si manifesta meglio che col ferro. Vedi Rowland H. A. *On Magnetic Permeability and the Maximum of Magnetism of Iron, Steel and Nickel*. Philosophical Magazine, 4^a serie, vol. XLVI, 1873, pag. 155. — Anche E. Dorn ha trovato, che il momento magnetico permanente delle calamite temperate non prova alcuna variazione permanente quando lo si sottometta per più ore all'azione della componente verticale del magnetismo terrestre. Vedi: E. Dorn. *Beiträge zum Verhalten harter, stark magnetisirter Stahlstäbe gegen schwache magnetisirende Kräfte*. Wied. Ann. vol. XXXV, 1888, pag. 275. — Del resto anche nella pratica delle misure è a priori ammesso, che alla temperatura ordinaria piccole forze magnetizzanti non producono magnetismo permanente. Se non fosse così, non si potrebbero trasportare i nostri strumenti magnetici, di cui colla massima cura abbiano determinato le costanti, in carrozza od in ferrovia per il pericolo, che il momento magnetico delle sbarre possa cambiare per l'azione induttrice di masse di ferro o d'acciaio: non si potrebbe avvicinare ad una calamita un pezzo di ferro dolce per farlo oscillare, ed ogni misura sarebbe resa assolutamente impossibile o senza valore.

A conferma che realmente la forza magnetica terrestre anche all'epoca etrusca e romana era relativamente piccola e certo insufficiente a produrre qualsiasi variazione nella distribuzione del magnetismo delle terre cotte, sta il fatto che mattoni messi in opera nelle costruzioni all'epoca della Repubblica o dell'Impero romano e rimasti nell'identica posizione fino ad oggi, si mostrarono magnetizzati in tutte le possibili orientazioni rispetto alla direzione attuale di campo magnetico terrestre. Esistono in Roma e nella sua Campagna in numero grandissimo avanzi di monumenti, ville, sepolcri, alcuni anche di data certa, i quali sono costruiti in tutto od in parte di mattoni, che senza alcun dubbio non sono stati mai smossi dal posto, in cui furono collocati nella costruzione. Ho staccato da vari mattoni un piccolo pezzo di forma a press'a poco di parallelepipedo, e ho avuto cura di fissare con appositi segni le direzioni, che i singoli pezzetti avevano sul monumento nel senso dell'altezza e da nord a sud. Determinai in questi all'ingrosso la direzione del loro asse magnetico, cercando coll'aiuto di un intensimetro a deflessione (est-ovest) le due regioni di massima azione sud e nord. In tal modo ho trovato, che l'orientazione del magnetismo nei diversi pezzi non corrisponde ad una direzione fissa, ma varia invece da pezzo a pezzo, senza che ne predomini alcuna. Così in alcuni casi l'orientazione del magnetismo era proprio opposta a quella, che dovrebbe essere secondo la direzione attuale della forza magnetica terrestre, in altri casi nel senso di questa, in altri ancora normale ad essa e così di seguito. Ciò era da aspettarsi perchè nelle costruzioni i singoli pezzi sono stati messi al posto indipendentemente dalla posizione, che avevano nella fornace; ma nel medesimo tempo questo fatto dimostra, che il magnetismo dei mattoni posteriormente alla loro messa in opera non è stato disorientato dall'induzione terrestre, perchè altrimenti essi fatti tutti di una stessa sostanza, cotti tutti nello stesso modo si dovrebbero trovare tutti magnetizzati colla stessa orientazione (1).

(1) Quanto risulta e si verifica per i mattoni, si riscontra pure per il tufo e la lava basaltina. Anche queste due specie di rocce vulcaniche hanno conservato, almeno dall'epoca romana in poi, ossia da oltre 26 secoli, l'orientazione del loro magnetismo inalterata. Ho esaminato l'orientazione del magnetismo in piccoli parallelepipedi di tufo staccati dai grossi massi delle prime mura, che circondavano la Roma quadrata, dai massi che formavano la gradinata d'accesso all'ara di Vesta nel Foro romano ed al tempio di Vesta a Bocca della Verità, dalle mura di Servio Tullio, dall'acquedotto di Claudio, dal Colosseo, ecc., ed ho trovato che anche qui l'orientazione varia da pezzo a pezzo. Così pure dai numerosi avanzi di muro in calcestruzzo ho preso dei piccoli pezzi di lava basaltina, che trovai magnetizzati come i mattoni ed il tufo, in tutte le orientazioni possibili. Ed è noto che anche Melloni esaminando l'orientazione del magnetismo in pezzi di leucitofiro ed in altre qualità di lava estratti dalle pareti dell'anfiteatro di Pompei, ha trovato che erano calamitati sotto qualunque inclinazione rispetto all'orizzonte.

Ma mentre qui abbiamo una prova non dubbia, che i pezzi di tufo staccati dalla roccia viva da almeno 26 secoli hanno conservato i loro assi magnetici nella posizione primitiva indipendentemente dalla nuova orientazione in cui furono posti nelle costruzioni, d'altra parte siamo anche certi, che il magnetismo in quei giacimenti di tufo, per i quali è necessario ammettere che la loro posizione attuale sia diversa da quella, ove caddero in origine le materie vulcaniche, deve avere subito sotto l'azione del campo magnetico terrestre delle successive e nuove orientazioni. Si hanno cioè dall'epoca delle eruzioni vulcaniche fino a noi due periodi di comportamento diverso del magnetismo nei tufi: nel primo periodo questa specie di roccia vulcanica si trovava in condizioni tali da dovere cedere alla forza magnetizzante terrestre; nel secondo periodo ha resistito e conservato il proprio magnetismo. Lo stabilire il limite, anche con una larga approssimazione, tra questi due

Ho voluto ancora esaminare, se anche nei vasi etruschi dei quali alcuni risalgono almeno ad 8 secoli a. C., la forza coercitiva abbia resistito all'azione del magnetismo terrestre. In questi ultimi anni furono scoperte nelle necropoli dell'antica Narce (oggi Calcata) e di Falerii delle tombe etrusche vergini, mai cioè fino ad ora toccate dall'uomo. La suppellettile fittile fu naturalmente trovata al posto come fu collocata accanto al cadavere, e si ha quindi la certezza sulla sua posizione durante tutti i secoli passati dall'epoca della civiltà etrusca fino al presente.

Degli oggetti di varie tombe furono anche fatti i disegni nella posizione e disposizione precisa, nella quale erano stati collocati entro la tomba (¹), ed al presente chi visita il museo di Villa Giulia in Roma, trova tali oggetti ordinati in modo ammirevole tomba per tomba, e collocati come lo erano nelle tombe secondo lo scopo al quale servivano.

Ho determinato con cura l'orientazione del magnetismo in molti di questi oggetti (²) e riporto come esempio alcuni risultati:

Nella tomba XVIII di Narce a pozzo con loculo votivo, appartenente probabilmente all' VIII secolo a. C., erano stati collocati vari oggetti; tra questi due tazze ad alto piede (n. 21 e 22) a copertura bianca con ornati geometrici di rosso. Una di esse (n. 21) fu trovata magnetizzata come se l'azione induttrice fosse stata press'a poco orizzontale; l'altra mostrò al di sotto decisamente un polo sud, di sopra un polo nord. Anche le tazzine n. 23 e n. 24 avevano decisamente il polo sud al di sotto, il nord al di sopra. Invece i due vasi (crateri) collocati sopra i sostegni n. 17 e n. 19 al centro della base avevano un polo nord all'orificio superiore un polo sud.

Il cratere della tomba vergine XXXII di Narce appartenente all' VIII secolo a. C. posto col suo asse verticale sopra il sostegno fu trovato magnetizzato come se la forza induttrice avesse agito in senso orizzontale.

periodi è cosa assai difficile per non dire impossibile, almeno per ora, giacchè qui entrano in gioco principalmente tre fattori, la temperatura, la forza magnetica terrestre e la durata di quest'azione, di nessuno dei quali conosciamo il valore dall'epoca delle eruzioni fino alla comparsa dell'uomo.

Io volli tuttavia fare un tentativo per vedere se la magnetite contenuta nelle rocce vulcaniche perdesse la propria orientazione sotto l'influenza del magnetismo terrestre, qualora fosse tenuta ad una temperatura sufficientemente alta, ma non superiore a 100°, per un tempo abbastanza lungo. Presi a tal uopo dei pezzi di tufo e di mattoni, che tagliai a forma di parallelepipedi e in modo che la direzione del loro magnetismo corrispondesse a press'a poco al senso dell'altezza. Ne determinai col metodo delle deflessioni (est-ovest) l'intensità magnetica, e poi li collocai entro un grande bacino d'acqua col loro asse magnetico press'a poco parallelo alla direzione dell'ago d'inclinazione, ma coi poli rovesciati. Riscaldai l'acqua per 15 giorni di seguito regolarmente per 10 ore al giorno ad una temperatura, che oscillava tra 90° e 95°. Dopo tutto questo lavoro trovai nei vari parallelepipedi una diminuzione appena sensibile nell'intensità magnetica.

In seguito a questo risultato negativo abbandonai l'idea di modificare le condizioni dell'esperienza, aumentando l'intensità del campo, giacchè non avrei egualmente potuto dare il peso giusto ai risultati avuti non essendo possibile lo stabilire, se siano paragonabili gli effetti prodotti da un'azione che dura 150 ore, con quelli prodotti nelle medesime condizioni dalla stessa azione prolungata per migliaia di secoli.

(¹) *Antichità del territorio falisco*, parte 1^a. Roma 1894, Tip. della R. Acc. dei Lincei, *Monumenti antichi*, vol. IV, 1894, pag. 183-184.

(²) Devo ringraziare vivamente il chiarissimo prof. comm. F. Barnabei per il favore fattomi di mettere a mia disposizione gli oggetti di quel museo, e di avermi dato come aiuto il colto ed intelligente soprastante Malavolta Natale.

Due tazze della tomba vergine XXVI di Falerii appartenente al VII od VIII secolo a. C., avevano al centro della base un polo sud, ed un *οὐρόχοι*, della stessa tomba aveva un polo nord all'estremo superiore del becco.

Potrei continuare ancora a citare esempi, in cui l'orientazione del magnetismo era diversa da quella corrispondente all'attuale direzione del campo magnetico terrestre; ma credo che sia sufficiente quanto ho già esposto per potere con sicurezza asserire che *l'orientazione del magnetismo, che riscontriamo negli oggetti di terracotta antichi, è quella in essi indotta dal magnetismo della Terra durante la loro cottura.*

Fisica. — *Sulla conducibilità elettrica dei gas caldi.* Nota del dott. P. PETTINELLI e di G. B. MAROLLI, presentata dal Socio BLASERNA.

Fisica. — *Sulla durata delle scariche elettriche rallentate nel campo magnetico.* Nota del dott. FELICE MASTRICCHI, presentata dal Socio BLASERNA.

Fisica. — *Sulla polarizzazione e depolarizzazione delle lamine metalliche sottilissime.* Nota dei professori GIOV. PIETRO GRIMALDI e GIOVANNI PLATANIA, presentata dal Socio BLASERNA.

Chimica. — *Nuove osservazioni sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente.* Nota di FELICE GARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mineralogia. — *La Danburite ed altri minerali: in alcuni pezzi notevoli di rocce antiche, tra i « blocchi erratici » della regione Cimina.* Nota del dott. LIBERTO FANTAPPIÈ, presentata dal Socio STRUEVER.

Chimica. — *Sulla composizione chimica delle Comenditi.* Nota di G. BERTOLIO, presentata dal Socio A. COSSA.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Paleontologia. — *Notizia sopra la ittiofauna sarda.* Nota di D. LOVISATO, presentata dal Socio CAPELLINI.

Non temo asserire che l'ittiofauna sarda sia una delle più ricche finora trovate nel terziario medio: disgraziatamente in Sardegna pochissimi sono gli scheletri ed assai rare le mascelle, riducendosi i resti, che si riscontrano a profusione, a vertebre e specialmente a denti.

La mia collezione ittiolitica era appena iniziata, quando il Bassani studiò gli avanzi a lui inviati in comunicazione: d'allora il materiale sui pesci è più che centuplicato e quindi è facile comprendere come si abbiano molti generi nuovi e nuove specie da aggiungere ed anche parecchie correzioni a farsi allo stesso lavoro dell'egr. prof. Bassani, che io sperava vedere fra i convenuti al Congresso Geologico, che qui ebbe luogo nell'aprile passato. A tal uopo avea messo in mostra le parti più interessanti di quella ittiofauna, che naturalmente attrassero l'attenzione dei giovani visitatori, i quali però s'accontentarono di vedere tutta quella bella roba attraverso i vetri delle bacheche, che la racchiudevano. Perciò le notizie, che da loro fossero date su questo argomento, non possono essere sempre molto attendibili; neppure quelle del sig. dott. De Angelis (¹), che volle precipitare una notizia interessantissima dopo il semplice esame di denti contenuti in due tubetti, che a lui non ho saputo rifiutare. Sebbene io non sia specialista per l'ittiofauna, pure una certa pratica nel giudicare quei resti l'ho acquistata, manipolando, esaminando, studiando, confrontando un materiale tanto ricco; ma dico il vero non mi sentirei capace di giudicare di certi generi e particolarmente di certe specie attraverso dei vetri e potendo solo scorgere qualche individuo di quel creduto genere o di quella supposta specie. Così se il sig. De Angelis m'avesse fatto qualche domanda in proposito, gli avrei detto che resti di *Trigonodon* e della possibile *Umbrina* erano già stati scoperti da me prima che il Bassani stampasse il suo lavoro sulla ittiofauna sarda, e che pure qualche *Sargus* e qualche dente della supposta *Umbrina* ho a lui inviato assieme al materiale studiato: del primo non se n'è occupato, ma un dente dell'altro genere fu da lui battezzato dapprima quale *Chrysophrys*, come del resto si vedono denti analoghi riferiti dallo stesso professore alla *Chrysophrys miocenica* al Museo di Padova: fu solo dietro alcune mie osservazioni, che da lui fu poi riferito ad un *Dentex* sp.

(¹) G. De Angelis d'Ossat, *Il Trigonodon Oweni, E. Sism. e l'Umbrina Pecchiolii? Lawley nel miocene di Sardegna.* Estratto dalla Rivista di Paleontologia, fasc. di aprile 1896.

È stata certo fortuna pel sig. De Angelis d' inviarmi le bozze di stampa della sua notizia sulle due forme di *Trigonodon Oweni* E. Sismonda ed *Umbrina Pecchiolii* ? Lawley, perchè a Fangario, dove egli m'avea collocato i *Trigonodon* non ne ho mai trovato uno: essi sono elveziani e non langhiani. Del resto ho detto ed ho scritto al sig. De Angelis di non avere mai dubitato della presenza dell'*Umbrina* in Sardegna, ma che la maggior parte dei denti conici, allungati e ricurvi per me appartengono al genere *Dentex* con diverse specie. Al Probst nel 1893 assieme ad altro ho mandato in comunicazione anche alcuni di questi denti colla scritta *Umbrina*; ma l'egregio uomo nel restituirmi quegli esemplari scrisse sul mio cartellino, che naturalmente conservo prezioso, in matita la parola *douteux*: lo stesso valga per i denti di *Trigonodon*, genere che avea supposto nella mia collezione da parecchi anni, che mandai pure in comunicazione al Probst, ma che a me ritornò senza la parola *confirmo* dell' illustre uomo sul mio cartellino.

Sicchè l'abbondantissimo materiale, appartenente pel sig. De Angelis al genere *Umbrina*, è da me riferito per la massima parte al genere *Dentex*.

Non avendo però alcuna premura d'illustrare il ricchissimo materiale dell'ittiofauna miocenica sarda, ben degna di una speciale monografia, mi limito oggi a dare l'elenco delle specie nuove o tuttora inedite per la Sardegna, dopo aver reso un mondo di grazie agli illustri Woodward, Capellini, Probst, che tanto generosamente mi aiutarono in qualche determinazione degli stessi ittioliti.

I. Sottoclasse: **Selachii** (*Elasmobranchi*).

Ordine: Plagiostomi.

Sottordine: SQUALIDAE.

Famiglia: Notidanidae.

1. *Notidanus Targionii* Lawley (non *N. primigenius* Ag.)⁽¹⁾.
2. *Notidanus gigas* Sismonda. — Un solo esemplare nel calcare argilloso del Monte San Michele. Elveziano.
3. *N. repens* Probst n. sp.
4. *Notidanus* sp.

Famiglia: Scylliidae.

5. *Scyllium* sp. che non ardisco riferire a nessuna delle specie del Probst⁽²⁾.

(1) F. Bassani, *Contributo alla paleontologia della Sardegna. Ittioliti miocenici*. Memoria estratta dagli Atti, Vol. IV, Serie 2^a, N. 3, della R. Accademia delle Scienze Fis. e Mat. di Napoli, 1891, pag. 43.

(2) Dott. J. Probst, *Beiträge zur Kenntniss der fossilen Fische aus der Molasse von Baltringen*. Separat-Abdruck aus des Würthemb. naturw. Jahreshften, 1879, pag. 169-71.

Famiglia: Lamnidae.

6. *Carcharodon Rondeleti* Müller et Heule.
7. *Odontaspis elegans* (?) Ag.
8. *Oxyrhina minuta* Ag.
9. *O. Desori* Ag.
10. *O. Lawleyi* Bass. sp.
11. *Otodus debilis* Probst n. sp.
12. *O. serotinus* Probst n. sp.
13. *Alopecias* cfr. *Acuarius* Probst.

Famiglia: Carcharidae.

14. *Galeus affinis* Probst.
15. *Carcharias (Prionodon) Baltringensis* Probst.
16. *C. (Scoliodon) Kraussi* Probst.
17. *C. (Physodon)* sp.
18. *C. (Aprionodon)* sp.

Famiglia: Spinacidae.

19. *Acanthias radicans* Probst.
20. *Scymnus* cfr. *tritiratus* Winkler.
21. *Scymnus* sp.

Sottordine: BATOIDEI; Famiglia: Myliobatidae.

22. *Myliobates Lovisatoi* De Zigno (in litteris).
23. *M. Stokesi* Ag. del miocene di Malta.
- 24 e 25. *Myliobates* sp. sp.
26. *Aetobates* cfr. *arcuatus* Ag.
27. *A.* cfr. *giganteus* Ag.
28. *Zygobates Studeri* Ag.

Famiglia: Rajidae.

29. *Raja* cfr. *molassica* Probst.
30. *Raja rugosa* (?) Probst.

Famiglia. — Trygonidae.

31. *Trygon* sp.

II. Sottoclasse: **Teleostei** (*Orthopteri*).

Ordine: Plectognathi; Gymnodontes.

32. *Tetrodon* sp. erroneamente dal Lawley e da altri attribuito al *Diodon Scillae* Ag.

Sottordine: SCLERODERMI.

33. *Balistes* sp.

Ordine: Pharyngonathi.

Famiglia: Labridae.

34. *Phyllodus* sp.

35. *Labrus* sp.

Ordine: Acanthopteri.

Famiglia: Berycidae.

36. *Holocentrum* sp.

Famiglia: Pristipomatidae.

37. *Dentex sardiniensis* Lov., alla quale ascrivo la maggior parte dei denti riferiti alla supposta *Umbrina*.

38 e 39 *Dentex* sp. sp.

Famiglia: Sparidae.

40. *Chrysophrys Agassizii* E. Sismonda.

41. *C. molassica* Probst.

42. *Pagrus* sp.

43. *Anarhichas* sp.

44. *Capidotus* sp.

45. *Sargus* sp.

46. *Trigonodon* sp.

Famiglia: Sciaenidae.

47. *Umbrina* sp.

Famiglia: Xiphidae.

48. *Brachyrhynchus* sp.

Famiglia: Trichiuridae.

49. *Lepidopus* sp.

Famiglia: Scombridae.

50. *Scomber* sp.

Famiglia: Mugiliformes.

51. *Sphyraena* sp.

52. *Sphyraenodus* sp.

Si vede che buona parte del ricchissimo materiale scientifico dell'ittio-fauna sarda attende ancora la determinazione.

Potrà darsi anche ch'essa comprenda pure avanzi di *Centrina* trovata la prima volta nel miocene di Castries (Herault) dal Gervais, indi dal Lawley ad Asciano e non rara nel miocene del Piemonte, ma i caratteri specifici non m'autorizzano a strappare nessuno dei denti, da me trovati nel langhiano ed

elveziano sardo, al genere *Scymnus*, già identificato dal Woodward ⁽¹⁾ e dal Probst ⁽²⁾. A questo genere avea pensato anche il Prof. Bassani e tanto me ne scrisse, che rimasi sorpreso di non vederlo ricordato nel suo lavoro sopra citato. L'equilateralità della corona ed i caratteri della radice persuasero anche il Woodward ed il Probst di ascrivere i miei resti, da loro esaminati, al genere *Scymnus*.

Geologia. — *Per la geologia della Calabria settentrionale.* Nota preliminare di E. BÖSE e G. DE LORENZO, presentata dal Corrispondente FR. BASSANI.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

PERSONALE ACCADEMICO

Giunse la dolorosa notizia della morte dei Soci stranieri Sir GIUSEPPE PRESTWICH, mancato ai vivi ai primi di luglio 1896, ed ENRICO ERNESTO BEYRICH, morto il 9 luglio 1896; apparteneva il primo all'Accademia sino dal 2 dicembre 1883, e ne faceva parte il secondo dal 6 agosto 1894.

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni dettero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Fu eletto Socio nazionale:

Nella Categoria IV, per la *Botanica*: BRIOSI GIOVANNI.

Fu eletto Corrispondente:

Nella Categoria I, per la *Meccanica*: MORERA GIACINTO.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Meccanica*: NEUMANN CARLO GOFFREDO
e GYLDÉN GIOVANNI AUGUSTO UGO.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: BOLTZMANN LUIGI e CORNU
MARIA ALFREDO.

⁽¹⁾ *The Geological Magazine*, N. 328, New Series, Decade III, Vol. VIII, N. X. — *Remarks on the Miocene Fish-Fauna of Sardinia*. October 1891, pag. 465.

⁽²⁾ Dott. J. Probst, *Beiträge zur Kenntniss des fossilen Fische aus der Molasse von Baltringen*. Separat-Abdruck aus der Würthemb. naturwissenschaft. Jahreshften, 1878, pag. 2, 5; 1879, pag. 174-5 e seg.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 2 agosto 1896.

Fisiologia. — *Alcune ricerche comparative sulle principali acque clorurate di Montecatini* ⁽¹⁾. Nota del Socio LUCIANI in collaborazione coi dott.^{ri} U. DUTTO e D. LO MONACO.

Gli effetti fisiologici delle ben note *acque clorurate* di Montecatini in Val di Nievole, non sono stati finora determinati con metodi scientifici. Tutto quanto ne è noto si limita ai risultati raccolti colla semplice osservazione empirica.

Sebbene sia stato ammesso che oltre un' *azione locale lassativa*, le acque di Montecatini esercitino un' *azione generale*, specificata vagamente cogli attributi di *ricostituente*, *alterante*, e *risolvente* ⁽²⁾; tuttavia si può affermare con franchezza, che il solo effetto bene accertato da tutti, medici e non medici, sapienti e ignoranti, è che esse lavano più o meno *cito, tuto, et jucunde* il tubo gastro-enterico, secondo la sorgente, secondo la dose, e secondo l'individuo che ne usa.

È a cotesto effetto purgativo, così ovvio a constatare, e al quale le acque di Montecatini debbono principalmente, come quelle di Kissingen, la loro rinomanza, che noi abbiamo rivolta la nostra attenzione, dedicandovi un primo saggio di ricerche, che qui esporremo colla massima possibile brevità e chiarezza.

Il primo problema che si presentò alla nostra mente, fu di *graduare*, con una serie di ricerche perfettamente comparabili, le *principali sorgenti*

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Fisiologico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ V. *Manuale clinico delle acque di Montecatini* del prof. Fedele Fedeli. Firenze, 1880, pag. 100-103.

che scaturiscono nel così detto *campo minerario* di Montecatini, in ordine alla loro *diversa efficacia purgativa*, per riconoscere se questa fosse in stretto rapporto col loro *diverso grado di mineralizzazione*.

Sembra un problema facile a risolvere, e invece ci offrì a superare non lievi difficoltà.

Primieramente abbiamo dovuto convincerci che le analisi chimiche finora esistenti delle diverse sorgenti, vuoi perchè di data troppo remota e fatte forse con metodi in parte antiquati e imperfetti, vuoi per infiltramenti sotterranei e parziali mescolamenti di acque di origine diversa, avvenuti in tempi posteriori alle dette analisi, non hanno che un valore assai dubbio e certamente insufficiente per costruire una scala abbastanza esatta del loro diverso grado di mineralizzazione. Non ci siamo naturalmente assunto la colossale impresa di rinnovare in modo completo le analisi chimiche delle sorgenti da noi prese a studiare; ci siamo limitati a determinare in modo esatto la quantità totale del *cloro*, che in forma di *cloruro sodico* rappresenta, come è noto, l'ingrediente caratteristico, principalissimo, e grandemente prevalente nelle acque di Montecatini. I risultati ottenuti ci hanno convinto dell'inattendibilità delle vecchie analisi e della necessità di rinnovarle.

Le nostre determinazioni del cloro totale delle principali acque, furono eseguite col metodo del Volhard, e la conformità dei risultati ottenuti con prove ripetute, ci è sicura guarentigia della loro esattezza.

Riuscirà utile e interessante il confronto tra le quantità di cloro da noi ottenute, e quelle risultanti dalle vecchie analisi delle sorgenti prese in esame. Riassumiamo in una tabella tutti i dati numerici, riferibili a mille parti in peso delle diverse acque minerali, per facilitarne il confronto.

TABELLA I.

Nome delle sorgenti principali adoperate per uso interno	Cloro totale secondo le nostre analisi del 1895	Cloro totale secondo le vecchie analisi	Differenza per- centuale tra le analisi nuove e le antiche	Nomi degli autori delle vecchie analisi e data di queste	Note
Tamerici (*) . . .	7,70	7,38	+ 5,6	Targioni Tozzetti . 1843	(*) Proprietà degli eredi Schmitz.
Torretta (**) . . .	7,20	7,38	+ 1,0	Buonamici 1861	(**) Proprietà del- la contessa Bo- brinskoy.
Olivo (***) . . .	7,02	3,76	+ 46,5	Silvestri 1862	(***) Proprietà de- maniali.
Savi (***)	6,92	6,82	+ 1,5	Orosi 1874	
Regina (****) . . .	6,91	6,56	+ 5,2	Bechi 1865	
Acqua media (**) . .	6,81	6,39	+ 6,2	Buonamici 1861	
Villino (**)	5,11	4,63	+ 9,4	Bechi 1865?	
Tettuccio (***) . .	4,40	2,95	+ 33,0	Targioni Tozzetti, Taddei e Piria . 1853	
Preziosa (**)	2,73	—	—	Non fu mai analizzata.	
Rinfresco (****) . .	2,51	2,48	+ 1,1	Targioni Tozzetti, Taddei e Piria . 1853	

Come si scorge in questa tabella, le sorgenti adoperate per uso interno da noi prese ad esame, sono state disposte in ordine alla quantità decrescente del cloro che esse contengono, secondo le nostre analisi. Confrontando le quantità del cloro totale risultate da queste, col cloro calcolato secondo le tabelle delle vecchie analisi, si rilevano due fatti non poco interessanti:

a) La quantità complessiva del cloro delle diverse acque (fatta eccezione di quella della *Torretta*) è più o meno cresciuta in confronto di quella rinvenuta al tempo delle vecchie analisi.

b) L'aumento del cloro è notabilissimo nella sorgente dell' *Olivo* (46.5 %) e del *Tettuccio* (33 %); moderato nelle sorgenti *Villino*, *Acqua media*, *Tamerici*, e *Regina*; minimo e quasi trascurabile nelle sorgenti *Savi* e *Rinfresco*, alle quali possiamo aggiungere la sorgente *Torretta*, che invece di un lieve aumento, ha subito una tenue diminuzione di cloro.

Abbandoniamo volentieri ai geologi i tentativi per trovare la spiegazione precisa di questi fatti. Noi ci limiteremo a fare poche osservazioni generiche che riteniamo di qualche importanza.

Fermiamoci dapprima a considerare la sorgente dell' *Olivo* che dal 1862, ad oggi, ha quasi raddoppiata la quantità di cloro che contiene! Ci sembra evidente che con semplici e lievi infiltramenti sotterranei di altra sorgente più clorurata, non si spiega una così enorme differenza. Assai più probabile ci sembra il ritenere, che l'acqua dell' *Olivo* analizzata dal Silvestri nel 1862 e quella dell'istesso nome esaminata recentemente da noi, siano acque ben distinte e diverse.

Leggendo la Memoria *sull' acqua dell' Olivo* pubblicata nel 1893 dal prof. Fedeli juniore ⁽¹⁾ vi abbiamo rinvenuto notizie che confermano in modo evidente la nostra induzione « La sorgente dell' *Olivo* (egli scrive) in antico sgorgava alla superficie del terreno di un oliveto posto al lato nord-ovest del fabbricato delle *terme Leopoldine*: raccolta ed esperimentata, visto come notevolmente purgasse, ne fu cominciato l' allacciamento nel 1851: dipoi abbandonata. Gli insigni chimici Taddei, Targioni e Piria nel 1853 ne eseguirono l'analisi. Nell'uso medico però, quest'acqua, che stando all'analisi, per cifra di cloruro di sodio, molto si avvicinava a quella della *Torretta*, non venne mai introdotta. Nel 1860, per desiderio espresso da mio padre e da Paolo Savi, la Regia Amministrazione riprese i lavori di allacciamento, ma, fatti i necessari lavori di escavazione, si trovò non essere la pretesa polla dell' *Olivo* che la riunione di acque provenienti da due lati diversi, cioè l' una da S.-E. e l' altra da N.-N.-O. Della prima non fu tenuto alcun conto, giacchè i suoi caratteri e la direzione della sua scaturigine mostrarono chiaramente non esser altro che una infiltrazione di questa dal prossimo cratere delle *Terme*; della seconda fu presa a rintracciare la sorgente, ma per lavori male eseguiti se ne perdè la traccia. Nel 1885, ripresi i lavori di rintracciamento più e

(1) Carlo Fedeli, *L'acqua dell' Olivo* (dal periodico *Idrologia e Climatologia italiana*. Torino, 1893).

più volte incominciati e quindi interrotti, fu trovata nuovamente la perduta sorgente, come risultò dai saggi geologici e chimici di controllo fatti eseguire dall' illustre prof. Meneghini geologo delle R. Terme. Che anzi, per quanto mi risulta, anche da recenti indagini ed accurati apprezzamenti, sembrerebbe che questa volta si fosse allacciata non la *filtrazione orizzontale*, ma la *vera sorgente* che emerge in un pozzo e di là sgorga in una galleria ove è raccolta in serbatoi appositamente costruiti, per modo che l'acqua abbandonando le particelle silicee che tiene in sospensione, prima di essere usata. L'analisi di quest'acqua fu eseguita dal prof. O. Silvestri ».

Esistono dunque due analisi dell'acqua dell'Olivo: la prima, fatta nel 1853 dal Taddei, Targioni e Piria, riguarda la miscela di due acque di diversa origine; la seconda, eseguita nel 1862 dal Silvestri, riguarda l'acqua della vera sorgente dell'Olivo, affatto separata dai forti infiltramenti provenienti dal cratere delle vicine Terme Leopoldine. Ma le determinazioni del cloro da noi fatte recentemente, riconducono l'attuale acqua dell'Olivo a quel che era nel 1853, ossia prossima per quantità di cloro alla *Torretta*, prossimissima alla *Savi* e alla *Regina*. È dunque più che probabile che dopo gli ultimi lavori di allacciamento, e dopo l'analisi del 1862, una forte corrente proveniente dalle *Terme Leopoldine* si sia di nuovo confusa con la vera sorgente dell'Olivo, che più non esiste quale fu descritta dal Fedeli nel 1893.

È probabile che anche l'acqua della famosa sorgente del *Tettuccio*, che dal 1853 ad oggi ha subito il notabilissimo aumento del 33 % del contenuto in cloro, si sia mescolata con un ramo di altra sorgente maggiormente clorurata, p. e., con quella della *Regina* che sorge a pochi metri di distanza. Ma di questa congettura non possiamo offrire in appoggio le prove e gli argomenti quasi diretti che esistono per ritenere che la sorgente dell'Olivo si sia mescolata con un ramo delle *Terme Leopoldine*.

I moderati aumenti di cloro da noi segnalati nelle sorgenti del *Villino*, dell' *Acqua media*, della *Tamerici*, e della *Regina* provennero da lievi infiltramenti di altre sorgenti più clorurate, oppure sono da considerare come aumenti originari della quantità di cloruri che si va sciogliendo dai depositi salini che le dette acque attraversano nel loro corso sotterraneo? — Ai signori geologi il compito di chiarire questi dubbi.

Notiamo intine che tra le acque che hanno subita una variazione minima e trascurabile del contenuto in cloro, la *Savi* è quella la di cui analisi chimica è di data più recente, il che può forse spiegare abbastanza il lieve cambiamento subito; l'acqua del *Rinfresco* è distinta tra tutte per essere la sorgente senza confronto più abbondante, e per questa ragione capace di risentire assai meno delle altre, gli effetti di leggeri infiltramenti di altre sorgenti più clorurate; la *Torretta*, infine, che ha subito una leggiera diminuzione di cloro, sorge a pochi metri di distanza dal *Rinfresco*, sorgente assai meno clorurata, dalla quale probabilmente subisce un lievissimo infiltramento.

Da queste particolari osservazioni ci sembra lecito elevarci ad una considerazione più generale, ed è che le diverse e molteplici sorgenti che sorgono dal campo minerario abbastanza ristretto di Montecatini, mostrano tendenza ad influenzarsi reciprocamente e a confondersi. Non ci sembra assurdo il ritenere che coll'opera dei secoli possano assai diminuire, se non scomparire affatto, le differenze del grado di mineralizzazione delle diverse sorgenti.

I nostri esperimenti per graduare le dette sorgenti dal punto di vista del loro effetto fisiologico meglio accertato, vale a dire della loro *efficacia purgativa*, per maggior garanzia di esattezza, furono fatti su due di noi negli ultimi giorni di luglio e nei primi di agosto dello scorso anno. A cotesto intento non ci siam valse come criterio della quantità e caratteri delle deiezioni, nè della maggiore o minore prontezza degli effetti catarsici, nè infine dei fenomeni intestinali che li precedono ed accompagnano. Sono dati di difficile valutazione, e criteri estremamente fallaci, quando si tratti non di constatare in genere se una data acqua riesca o no purgativa, ma di appurare se essa abbia maggiore o minore efficacia purgativa di un'altra.

Il nostro metodo fu *del tutto inodoro, e assai più esatto*. Per quanto ci è noto, non è stato mai finora impiegato allo scopo di graduare l'azione catarsica delle acque clorurate. Consiste nella determinazione quantitativa del cloro assorbito dal tubo gastro-enterico ed eliminato colle urine, durante il tempo in cui l'acqua minerale ingerita dimora ed agisce nell'intestino.

Prima di svolgere le ragioni di cotesto metodo, accenniamo brevemente al modo di procedere costantemente adottato nei nostri esperimenti. — I dottori Dutto e Lo Monaco, giovani fisiologi in perfetto stato fisiologico, si levavano al mattino di buon'ora. Alle 5 e 30' vuotavano perfettamente la vescica, poi subito bevevano un litro di acqua minerale, a più riprese, da esaurirlo in mezz'ora. Poi passeggiavano tranquillamente fino all'ora in cui erano chiamati a scaricare l'intestino. Massima cura avevano di separare perfettamente le fecce dalle urine, che raccoglievano in un vaso cilindrico graduato. Alle ore 10 e 30' vuotavano di nuovo, nel modo più completo possibile, la vescica. Misurata rigorosamente la urina raccolta nelle 5 ore successive alla ingestione del litro di acqua minerale, ne venivano presi, con pipetta graduata, due saggi di 10 c.c., che posti in distinti provini, acidificati con poche gocce di acido nitrico puro, e chiusi con saldatura alla lampada, per portarli trasportare senza perderne alcuna traccia, dovevano servire per fare con comodo le determinazioni quantitative del cloro col noto metodo del Volhard. Ciò fatto, l'esperimento per quel giorno era finito, e i due sperimentatori potevano recarsi a colazione con appetito invidiabile.

Fermiamoci a considerare le ragioni di questo procedere, e vedere in che modo e perchè, dalla quantità di cloro contenuto nell'urina raccolta nelle 5 ore che seguono alla ingestione di un litro delle diverse acque clorurate,

si possa dedurre con sufficiente approssimazione il grado diverso di azione purgativa delle medesime.

È un fatto notorio per ripetute determinazioni dirette, che la quantità di cloruro sodico contenuta nel sangue oscilla entro angusti confini, circa da 0,55 a 0,65 per cento ⁽¹⁾. Quando questa quantità venga ad arte aumentata, mediante infusioni intravenose di soluzioni salate, l'eccesso del sale è, dopo poche ore, eliminato per le vie urinarie. Quando ne venga sospesa per lungo tempo l'introduzione cogli alimenti, il sangue conserva il cloruro sodico in una quantità ben poco inferiore alla normale, mentre l'eliminazione del cloro per l'urina è ridotta al minimo. Quando infine aumenti la quantità di cloruro sodico immessa nel tubo gastro-enterico (come deve accadere appunto per l'introduzione delle acque di Montecatini), non aumenta la quantità percentuale del sale del sangue, perchè per la legge fisica dell'osmosi (per quanto più o meno modificata e regolata nei suoi effetti dall'attività fisiologica degli epiteli intestinali), diminuisce in proporzione l'assorbimento di esso sale, e aumenta in proporzione la quantità di acqua che dal sangue si versa nell'intestino, finchè si produce la *cataresi*.

È dunque evidente che l'intensità dell'azione purgativa delle acque di Montecatini, è inversamente proporzionale alla quantità di cloro che si assorbe nel sangue rispetto al cloro introdotto; e che il cloro assorbito è sensibilmente eguale a quello emesso coll'urina, perchè l'eccesso di cloro che giunge nel sangue (se i tessuti dell'organismo non ne difettano) è rapidamente eliminato per l'emuntorio renale.

I recenti studi sulla concentrazione molecolare degli umori dell'organismo, eseguiti col metodo crioscopico, non possono che dare maggior peso e valore a questi dati su cui fondiamo le nostre ricerche sulle acque clorate. Oggi infatti si ritiene che il siero del sangue e altri umori dell'organismo abbiano un grado di concentrazione molecolare pressochè costante, perchè presentano un punto di congelazione oscillante entro angusti confini. Quindi ogni qual volta penetri nel sangue una soluzione non isotonica, ossia non equimolecolare col siero, ne deve seguire un perturbamento dell'equilibrio molecolare degli umori, a cui, se non viene rapidamente riparato, tien dietro la dissoluzione dell'emoglobina delle emazie, e un'alterazione del movimento nutritivo dei tessuti non ancora ben determinato ⁽²⁾.

A questi facili perturbamenti dell'equilibrio molecolare, l'organismo normalmente provvede con due diversi processi, regolando cioè da un lato l'escrezione renale, e dall'altro l'assorbimento e l'escrezione intestinale.

⁽¹⁾ Si consulti in proposito il lavoro del prof. Ivo Novi, *La concentrazione del sangue, ecc.*, eseguito nell'Istituto di studi superiori di Firenze, e pubblicato nel periodico « Lo Sperimentale ». Firenze 1887.

⁽²⁾ Si consulti M. J. Winter, *De l'équilibre moléculaire des humeurs. Rôle des chlorures*, Archives de Physiologie normale et pathologique. Avril 1896.

Quando dunque soluzioni saline non isotoniche, ma più o meno ipertoniche (come appunto le acque clorurate di Montecatini), s' immettono nell' intestino, l'assorbimento dei sali nel sangue sarà rappresentato da una quantità percentuale tanto minore, quanto maggiore sarà l'ipertonicità della soluzione. o il grado di mineralizzazione dell'acqua ingerita; viceversa l'emissione di acqua dal sangue nell' intestino, sarà rappresentata da una quantità proporzionale alla ipertonicità o al grado di mineralizzazione. E siccome l'azione catarsica deve dipendere principalmente dalla quantità di soluzione salina che non si assorbe e resta ad agire sull' intestino; ne segue che essa dovrebbe essere presso a poco proporzionale al grado di mineralizzazione delle diverse acque purgative.

Vediamo fino a che punto i risultati dei nostri esperimenti concordano con questi principi dottrinali. Nella seguente tabella esponiamo i risultati ottenuti dal dott. Lo Monaco sperimentando su sè medesimo, secondo le norme precedentemente descritte. Gli esperimenti colle diverse sorgenti sono stati disposti secondo l'ordine decrescente della efficacia purgativa di queste, applicando per determinarla il criterio da noi prescelto.

TABELLA II.

Date degli esperimenti	Nome delle sorgenti delle acque ingerite	(M) Cloro introdotto in un litro	(U) Quantità di urina emessa in 5 ore	(A) Quantità di cloro contenuta nell'urina	(Q) Rapporto percentuale tra il cloro emesso e quello introdotto
27 luglio	Torretta	7,20 gr.	390 c.c.)	3,78 gr.)	
28 "	"	"	485 " 431 cc.	3,97 " 3,90 gr.	54,17 %
29 "	"	"	420 "	3,96 "	
7 agosto	Tamerici	7,70 "	430 " 442 "	4,20 " 4,30 "	55,84 "
8 "	"	"	455 "	4,41 "	
30 luglio	Savi	6,92 "	455 " 442 "	4,50 " 4,22 "	60,98 "
31 "	"	"	430 "	3,94 "	
31 agosto	Olivo	7,02 "	420 " 430 "	4,42 " 4,30 "	61,25 "
1 settembre	"	"	440 "	4,18 "	
6 "	Regina	6,92 "	390 " 405 "	4,55 " 4,55 "	66,75 "
7 "	"	"	420 "	4,55 "	
5 agosto	Acqua media	6,81 "	580 " 552 "	4,81 " 4,68 "	68,72 "
6 "	"	"	525 "	4,56 "	
1 "	Villino	5,11 "	540 " 592 "	3,32 " 3,87 "	75,73 "
2 "	"	"	645 "	4,43 "	
3 "	Tettuccio	4,40 "	825 " 747 "	3,80 " 3,99 "	90,68 "
4 "	"	"	670 "	4,18 "	
4 settembre	Preziosa	2,73 "	300 " 410 "	2,75 " 2,89 "	105,86 "
5 "	"	"	520 "	3,04 "	
9 "	Rinfresco	2,51 "	735 " 705 "	4,69 " 3,97 "	158,16 "
12 "	"	"	675 "	3,25 "	

Dai dati numerici raccolti in questa tabella è facile ricavare i risultati principali degli esperimenti eseguiti su sè stesso dal dott. Lo Monaco.

Per comodità di linguaggio, e per meglio segnalarlo ai lettori, vogliamo chiamare *quoziente catarsico* il rapporto percentuale tra la quantità di cloro introdotta con un litro di acqua minerale, e quella assorbita dal tubo gastro-enterico ed eliminata coll'urina, durante le cinque ore consecutive alla

ingestione. Le cifre di questo quoziente, esposte nella colonna Q, crescono progressivamente col decrescere dell'efficacia purgativa delle acque delle diverse sorgenti. Si vede che nel dott. Lo Monaco l'effetto purgativo è stato *massimo* coll'acqua della *Torretta*, *minimo* con quella del *Tettuccio*, e affatto *negativa* coll'acqua *Preziosa* e *Rinfresco*.

Paragonando le cifre della colonna Q con quelle della colonna M, che esprimono esattamente la quantità di cloro contenuto in un litro delle diverse acque, e approssimativamente il diverso grado di mineralizzazione delle medesime; si scorge subito che l'efficacia purgativa non si è dimostrata nel dott. Lo Monaco esattamente in proporzione col grado di mineralizzazione delle diverse sorgenti. Infatti la *Torretta* si è dimostrata leggermente più purgativa della *Tamerici*, e la *Savi* più dell'*Olivo*, benchè le prime sorgenti siano alquanto meno clorate, e probabilmente meno mineralizzate, delle seconde. Vedremo quale interpretazione si debba dare a questo fatto, che non armonizza con quanto si attendeva secondo le premesse, dopo avere esaminato nella seguente tabella i risultati degli esperimenti eseguiti su sè stesso dal dott. Dutto.

TABELLA III.

Date degli esperimenti	Nome delle sorgenti delle acque ingerite	(M) Cloro introdotto in un litro	(U) Quantità di urina emessa in 5 ore	(A) Quantità di cloro contenuta nell'urina	(Q) Rapporto percentuale tra il cloro emesso e quello introdotto
27 luglio .	Torretta . . .	7,20 gr.	420 c.c.	4,20 gr.	
28 " .	" . . .	"	480 " }	5,13 " }	4,93 gr. 68,47 %
29 " .	" . . .	"	500 " }	5,10 " }	
30 " .	" . . .	"	550 " }	5,28 " }	
8 agosto .	Tamerici . . .	7,70 "	645 " }	4,95 " }	5,51 " 71,55 "
2 settembre	" . . .	"	640 " }	6,08 " }	
6 " .	Olivo . . .	7,02 "	665 " }	6,05 " }	5,73 " 81,62 "
7 " .	" . . .	"	610 " }	5,42 " }	
6 agosto .	Acqua media .	6,81 "	680 " }	5,57 " }	5,63 " 82,67 "
7 " .	" . . .	"	670 " }	5,69 " }	
31 luglio .	Savi . . .	6,92 "	610 " }	5,91 " }	5,97 " 86,27 "
1 agosto .	" . . .	"	610 " }	6,03 " }	
8 settembre	Regina . . .	6,92 "	770 " }	5,54 " }	6,01 " 86,84 "
9 " .	" . . .	"	690 " }	6,48 " }	
4 agosto .	Tettuccio . .	4,40 "	670 " }	4,23 " }	4,21 " 95,68 "
5 " .	" . . .	"	575 " }	4,19 " }	
2 " .	Villino . . .	5,11 "	740 " }	6,36 " }	5,71 " 111,74 "
3 " .	" . . .	"	845 " }	5,07 " }	
10 settembre	Rinfresco . .	2,51 "	1270 " }	5,08 " }	4,89 " 195,21 "
11 " .	" . . .	"	1150 " }	4,71 " }	

Confrontando questi dati raccolti su sè medesimo dal dott. Dutto con quelli del dott. Lo Monaco, esposti nella precedente tabella, si rimane subito colpiti da un fatto assai rilevante, e cioè che tanto le cifre della quantità di urina raccolta in 5 ore in ciascuno esperimento (colonna U), quanto quella del cloro assorbito dall'intestino ed eliminato in detta urina (colonna A), si presentano notevolmente più elevate nel dott. Dutto che nel dott. Lo Monaco.

E siccome la quantità di cloro introdotto in ciascuna esperienza è stata la stessa, perchè entrambi bevvero giornalmente un litro delle diverse sorgenti; ne segue di conseguenza che anche le cifre del *quoziente catarsico* (colonna Q) sono notevolmente più elevate nelle ricerche del dott. Dutto che in quelle del dott. Lo Monaco. Ciò vuol dire che le diverse acque di Montecatini riescono in genere meno purgative nel primo che nel secondo sperimentatore, il che è confermato dalle note raccolte intorno agli effetti catarsici ottenuti dalle acque stesse, che sono stati scarsi o nulli nel primo, abbondanti e immanchevoli nel secondo. È da ritenere che queste differenze non si sarebbero avvertite, se il Dutto invece di un litro avesse adoperato per ogni esperimento una dose maggiore delle diverse acque, p. e. un litro e mezzo.

Questo differente modo di agire delle acque clorurate su due diversi soggetti, ambedue giovani e sani, ci sembra molto istruttivo per apprezzare in giusta misura l'influenza modificatrice che esercita sui fenomeni osmotici, sulla diffusione, e sui trasudamenti degli umori nell'organismo, il *temperamento*, vale a dire la somma delle differenze organiche e funzionali che s'incontra nei diversi individui, che fino ad ora siamo assai lungi dal poter determinare in maniera concreta. Gli è certo che questo diverso grado di azione delle stesse acque clorurate, non sarebbe affatto intelligibile, ove si ammettesse che i processi di assorbimento, di ricambio, e di secrezione degli umori, fossero retti esclusivamente dalle leggi fisiche della osmosi, della diffusione, della filtrazione.

Riprendendo il confronto tra i dati del dott. Dutto e quelli del Lo Monaco, osserviamo che la graduazione della efficacia purgativa delle diverse sorgenti, desunta dal valore del *quoziente catarsico*, è risultata alquanto differente nei due sperimentatori. Se si eccettuino le due sorgenti *Torretta* e *Tamerici* che in ambedue sono risultate le più purgative, e la sorgente del *Rinfresco* che figura in ultima linea, tutte le altre sorgenti occupano posizioni differenti nelle due serie.

La spiegazione precisa di questo fenomeno è senza dubbio assai difficile; tuttavia ci sembra esso riceva qualche lume dall'altro fatto che si riscontra in ambedue le serie, e cioè che i valori delle colonne U ed A oscillano abbastanza sentitamente non solo nei giorni in cui i due sperimentatori fecero uso delle acque di diversa sorgente, ma anche nei giorni in cui ingerirono l'acqua della stessa sorgente. Evidentemente lo stato funzionale dell'organismo non è identico, ma varia notabilmente nei diversi giorni di esperimento, e queste variazioni sono tali, da spostare la posizione relativa di alcune sorgenti rispetto alla intensità della loro azione catarsica. È un nuovo argomento, non meno efficace del precedente, per apprezzare l'importanza dei poteri fisiologici modificatori dei processi fisici dell'osmosi, della diffusione, e della filtrazione che han luogo nell'organismo.

Moltiplicando le prove sperimentali con ciascuna sorgente, e poi prendendo la media dei singoli risultati, si otterrebbe certamente, col nostro

metodo d'indagine, una graduazione più esatta della efficacia purgativa delle diverse sorgenti, vale a dire in perfetta armonia col loro differente grado di mineralizzazione.

Per tentare di avvicinarci al nostro intento, di dimostrare cioè che l'intensità dell'azione catarsica delle acque di Montecatini è *caeteris paribus* proporzionale al grado di mineralizzazione delle medesime, abbiamo voluto calcolare le medie dei risultati ottenuti nelle due serie di ricerche. Ripor-
tiamo nella seguente tabella cotesti dati medi, disposti secondo la decrescenza delle cifre del cloro contenuto in ciascuna sorgente (colonna M).

TABELLA IV.

Nome delle principali sorgenti purgative di Montecatini		(M) Cloro contenuto in un litro	(U) Quantità media di urina emessa in 5 ore	(A) Quantità media di cloro contenuta nell'urina	(Q) Rapporto percentuale medio tra il cloro emesso e quello introdotto
I	{ Tamerici	7,70 gr.	542 c.c.	4,90 gr.	63,19 %
	{ Torretta	7,20 "	459 "	4,56 "	61,32 "
	{ Olivo	7,02 "	533 "	5,01 "	71,43 "
II	{ Savi	6,92 "	526 "	5,09 "	73,62 "
	{ Regina	6,92 "	567 "	5,28 "	76,79 "
	{ Acqua media	6,81 "	613 "	5,15 "	75,69 "
III	{ Villino	5,11 "	692 "	4,79 "	93,73 "
	{ Tettuccio	4,40 "	684 "	4,10 "	93,18 "

Come si scorge in questo quadro riassuntivo, alle cifre successivamente *decrescenti* della colonna M, che indicano il cloro introdotto, non sempre corrispondono cifre regolarmente *crescenti* della colonna Q, che esprimono il *quoziente catarsico*. L'acqua della *Torretta* ci ha fornito il quoziente medio meno elevato, vale a dire è riuscita la più purgativa di tutte, benchè sia un po' meno clorurata della *Tamerici*; l'acqua *Media* ci ha dato un quoziente più basso, e quindi è risultata alquanto più purgativa della *Regina*, benchè questa sia un po' più clorurata della prima; infine l'acqua del *Villino*, che è alquanto più clorurata di quella del *Tettuccio*, ci ha fornito il quoziente più elevato, vale a dire si è dimostrata la meno purgativa.

Ma queste sono discordanze assai lievi, come si scorge dalla poca distanza delle cifre da cui sono rappresentate. Esse scomparirebbero forse se potessimo fornire la media di un maggior numero di ricerche, praticate su parecchi individui. Forse anche la quantità di cloro delle diverse sorgenti (che solo ci è nota con esattezza), non è una misura abbastanza approssimativa del grado di mineralizzazione delle medesime.

Avvalorano questo ultimo dubbio un primo saggio di ricerche crioscopiche eseguite recentemente dal dott. Lo Monaco sulle diverse sorgenti di Montecatini, dalle quali risulterebbe, che la temperatura del punto di congelamento di dette acque, non decresce sempre regolarmente col diminuire del contenuto di cloro delle medesime. Ci limitiamo ad accennare di volo questo argomento,

perchè sarà a suo tempo approfondito e trattato dallo stesso dott. Lo Monaco che ne ha avuto la felice iniziativa.

Intanto, dal punto di vista pratico, abbiamo dati più che sufficienti per procedere alla graduazione delle principali sorgenti di Montecatini, più frequentemente usate per uso interno come purgative. Fondandoci sui valori del *quoziente catarsico*, possiamo con tutta esattezza classificare le acque purgative di Montecatini che abbiamo preso in esame in tre distinti gruppi: *acque forti*, *acque medie*, *acque leggiere*. Le forti sono rappresentate dalle sorgenti *Torretta* e *Tamerici*; le medie dalle sorgenti *Olivo*, *Savi*, *Media* e *Regina*; le leggiere infine dalle sorgenti del *Tettuccio* e del *Villino*. I *quozienti catarsici* delle sorgenti riunite in ciascuno dei tre gruppi differiscono poco tra loro; mentre notevole è la differenza di valore dei *quozienti catarsici* delle acque appartenenti ai tre diversi gruppi.

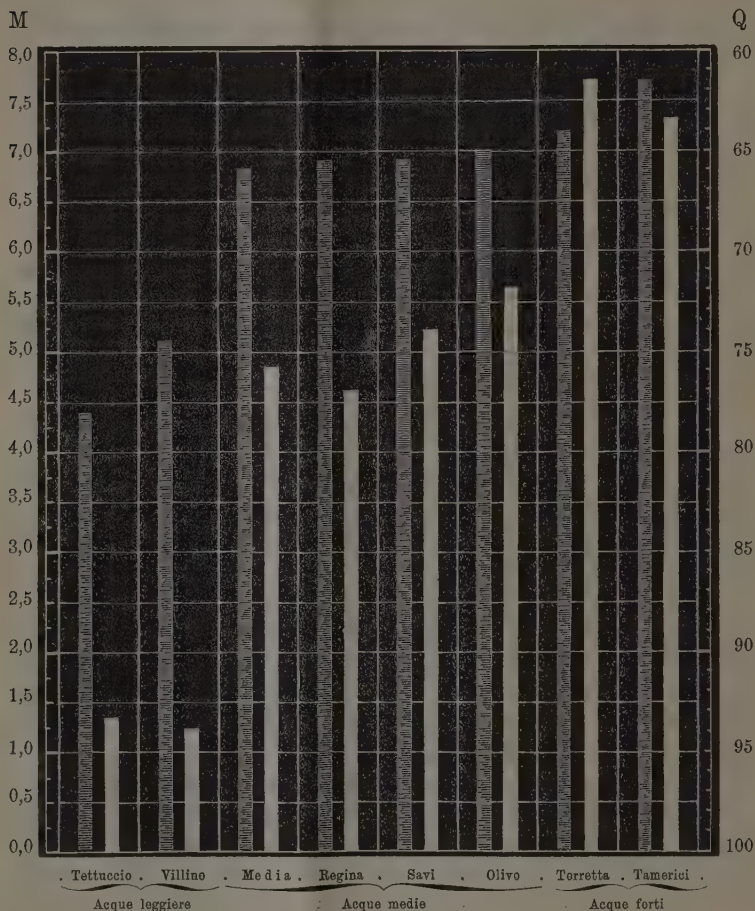
Per poter ben apprezzare a colpo d'occhio coteste differenze, abbiamo creduto utile la seguente rappresentazione diagrammatica dei valori delle colonne M e Q dell'ultima tabella. (V. pag. seguente). Le sorgenti sono disposte nell'asse delle ascisse secondo il contenuto crescente del cloro, e i dati delle colonne M e Q nell'asse delle ordinate in forma di colonne tratteggiate (scala M) e bianche (scala Q).

Si scorge chiaramente come non sia affatto artificiale la nostra classificazione in tre gruppi delle sorgenti che abbiamo preso in esame. Infatti salta agli occhi la notevole differenza di altezza che presentano le colonne tratteggiate (che esprimono il grado di mineralizzazione) e le colonne bianche (che indicano il grado di azione purgativa), corrispondenti alle sorgenti che fan parte dei tre diversi gruppi.

In quali casi o occorrenze è da preferire per uso interno l'uno oppur l'altro dei tre gruppi di sorgenti purgative? È una questione d'indole clinica, la discussione della quale rimandiamo volentieri ai medici pratici. Dal nostro punto di vista fisiologico, ci limiteremo a fare una sola considerazione generica, che ci sembra di non poca importanza.

In ogni caso in cui si voglia per una volta tanto lavare il tubo digerente, ingombro di residui alimentari stagnanti e mal digeriti, od occorra stimolare energicamente i moti peristaltici, senza produrre soverchia irritazione della mucosa intestinale, sono da preferire le sorgenti forti, come la *Torretta* o le *Tamerici*, che in poco volume sono capaci di un'azione catarsica pronta ed intensa. In tutti gli altri casi in cui si crede utile produrre un più attivo rinnovamento degli umori, con purgazioni continuate per una diecina di giorni (come praticano tutti coloro che si recano in estate a Montecatini), giova attenersi a preferenza alle sorgenti leggiere, alle acque del *Tettuccio* o del *Villino*, che non esercitano alcuna azione irritante sugli epiteli intestinali, e ingerite in dose sufficiente, producono effetti catarsici mai preceduti da premiti dolorosi neanche fugaci.

Da che dipende questa completa assenza di sensazioni moleste dopo l'ingestione del *Tettuccio* o del *Villino*, che quasi mai mancano completamente quando si passano le acque clorurate più forti? Certamente dal fatto (che per quanto ci è noto, non è stato finora rilevato da alcuno) che il *Tettuccio* e il *Villino* rappresentano soluzioni di cloruro sodico assai prossime alla così



detta *soluzione fisiologica*, rappresentata, come è noto, da 0,75 o 0,73 % di detto sale. Nella soluzione fisiologica i corpuscoli del sangue, gli epiteli, e in generale i diversi elementi vivi dei tessuti, si conservano inalterati, essendo presso a poco *isotonica*, vale a dire *equimolecolare* agli umori circolanti, al sangue e alla linfa, che normalmente irrorano i tessuti stessi. Molto in-

teressanti si presentano al caso nostro alcuni esperimenti dell'Aronsohn sulla mucosa della *regione olfattiva*, eseguiti a Berlino nel 1883. E. H. Weber avea veduto che dopo l'iniezione di acqua comune nelle fosse nasali, si perde temporaneamente l'olfatto, perchè per circa un minuto più non si avverte l'odore dell'acqua di Colonia o dell'acido acetico. Anche iniettando attraverso la regione olfattiva un'acqua odorosa, egli vide che non si ha sensazione che nel principio della iniezione, e dopo vuotato il cavo nasale, è perduto l'olfatto come dopo l'iniezione di acqua semplice. Weber spiegò questi fenomeni coll'ammettere che l'acqua imbeve ed altera gli epiteli olfattivi, e impedisce loro di funzionare finchè non si ripristinano le condizioni normali. L'Aronsohn sostituendo, per consiglio del nostro illustre amico prof. H. Kroecker, a quelle con acqua comune, le irrigazioni nasali fatte con la soluzione fisiologica di cloruro sodico a 38°C., vide che non solo l'olfatto resta inalterato dopo vuotato il cavo nasale, ma anche durante l'iniezione si possono avvertire e riconoscere gli odori disciolti nel liquido iniettato (1).

Nessun esperimento ci sembra più eloquente di questo per dimostrare l'importanza del giusto grado di concentrazione delle soluzioni che debbono andare in contatto degli epiteli o degli elementi vivi in generale, per evitare qualsiasi irritazione e alterazione dei medesimi.

Fisica. — Aggiunta alla nota: Dell'azione dei tubi opachi sui raggi X; del come questi scaricano i conduttori elettrizzati, e delle differenze che essi raggi manifestano quando vengono studiati con l'elettroscopio e con la fotografia (2). Nota del Socio E VILLARI.

L'aria eccitata dai raggi X conserva la proprietà di scaricare un elettroscopio, anche dopo aver percorso un tubo di vetro di 10 m. o più di lunghezza. La natura del tubo non pare abbia influenza sul fenomeno, giacchè esso si verifica tanto con un tubo di vetro, quanto con uno di piombo comunicante col suolo.

Lo stesso, all'incirca, si verifica col gas illuminante e coi miscugli di aria e vapori di etere o solfuro di carbonio. Però in questi casi dei miscugli la proprietà scaricatrice sembra perdersi assai prima che nell'aria, essendo con essi il fenomeno della scarica meno energico che con l'aria sola, a parità di distanza.

L'aria ed il gas illuminante possono acquistare la proprietà di scaricare l'elettroscopio passando per un tubo di vetro percorso dalle scintille dell'induttore rinforzate da una o più giare di Leida. Infatti cotesti gas, così attivati, se vengono spinti per un tubo di vetro di circa 70×1 cm., contro di un elettroscopio elettrizzato in più o meno, lo scaricano facilmente. La

(1) Ed. Aronsohn, *Experimentelle Untersuchungen zur Physiologie des Geruchs*. (Du Bois-Reymond's Archiv für Physiologie. Jahrgang 1886).

(2) V. questi Rendiconti, pag. 35.

scintilla senza i condensatori non attiva l'aria in modo sensibile; invece eccita distintamente il gas luce, sebbene meno che coi condensatori. Accenno appena a questi risultati per prendere data, mentre le ricerche seguitano sui vari gas e sulle diverse cagioni che possono avervi influenza.

Fisica. — *Criptocrosi, ed altre ricerche intorno ai raggi X.*
Memoria del Corrisp. A. RÖRTI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Matematica. — *Sulla trasformazione delle equazioni lineari omogenee alle derivate parziali del secondo ordine con due variabili indipendenti.* Nota del dott. ONORATO NICCOLETTI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

In un lavoro, collo stesso titolo di questa Nota, che ho presentato alla R. Scuola normale superiore di Pisa per l'abilitazione all'insegnamento, ho trattato la questione seguente:

« Data un'equazione lineare di 2° ordine:

$$(1) \quad \Omega(z) = ax + 2bs + ct + 2dp + 2eq + fz = 0,$$

« dove, secondo le notazioni di Monge

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y} \dots$$

« ed $a, b, c \dots f$ sono funzioni note di x e di y ;

« determinare tutte le funzioni θ composte linearmente ed omogeneamente
« con z e colle sue derivate, e che per ogni forma della funzione z , integrale
« della (1), soddisfano ad una equazione analoga;

« determinare tutte le funzioni φ , il cui differenziale sia una funzione lineare
« omogenea in z e nelle sue derivate, che, per ogni forma di z integrale
« della (1), soddisfano ad una equazione analoga ».

Una tale funzione θ si dirà una *trasformata differenziale della z di ordine m* , quando la z contenga (in modo essenziale) le derivate della z fino all'ordine m : e la trasformazione che lega le due equazioni in z e θ si dirà una *trasformazione differenziale dell'ordine m* ; analogamente, una tale funzione φ si dirà una *trasformata integrale della z di ordine m* , quando il suo differenziale contenga (in modo essenziale) le derivate di z fino all'ordine m : e la trasformazione corrispondente si dirà una *trasformazione integrale dell'ordine m* .

Mi permetto di comunicare a questa R. Accademia i risultati delle mie ricerche, riserbandomi di dare in altra occasione le dimostrazioni.

1. Ricordiamo dapprima alcune definizioni. Per *componenti* del 1° ordine della espressione differenziale $\Omega(z)$, intendiamo le espressioni differenziali seguenti:

$$(2) \quad \Omega_1(z) = ap + bq + dz; \quad \Omega_2(z) = bp + cq + ez;$$

l'equazione del secondo ordine in u :

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi(u) &= \frac{\partial^2(au)}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2(bu)}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2(cu)}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial(du)}{\partial x} - 2 \frac{\partial(eu)}{\partial y} + fu = 0 \\ &= a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + 2d_1 \frac{\partial u}{\partial x} + 2e_1 \frac{\partial u}{\partial y} + f_1 u = 0 \end{aligned} \right.$$

si dice *aggiunta* dell'equazione data, e le sue componenti:

$$(4) \quad \Phi_1(u) = \frac{\partial(au)}{\partial x} + \frac{\partial(bu)}{\partial y} - du = \quad \Phi_2(u) = \frac{\partial(bu)}{\partial x} + \frac{\partial(cu)}{\partial y} - eu = \\ = a \frac{\partial u}{\partial x} + b \frac{\partial u}{\partial y} + d_1 u \quad = b \frac{\partial u}{\partial x} + c \frac{\partial u}{\partial y} + e_1 u$$

sono le espressioni *aggiunte* delle componenti Ω_1 ed Ω_2 (1).

Un'equazione del secondo ordine e la sua aggiunta sono *equivalenti*, si riducono cioè l'una all'altra con un cambiamento proporzionale di funzione incognita, quando si abbia:

$$(5) \quad H = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{a(e_1 - e) - b(d_1 - d)}{\Delta} \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \frac{b(e_1 - e) - c(d_1 - d)}{\Delta} \right\} = 0$$

dove $\Delta = b^2 - ac$.

È perciò necessario e sufficiente che si possano determinare una soluzione ω della equazione data ed una μ dell'aggiunta, che soddisfino alle due relazioni:

$$(6) \quad \mu \Omega_1(\omega) - \omega \Phi_1(\mu) = 0; \quad \mu \Omega_2(\omega) - \omega \Phi_2(\mu) = 0$$

ed allora ad ogni soluzione z della (1) se ne può coordinare una della (3), che insieme colla z soddisfi a due relazioni analoghe alle (6).

La funzione H dei coefficienti della (1) è un *invariante*: non muta, quando si muti proporzionalmente la funzione incognita: cambiando variabili indipendenti si moltiplica per il determinante funzionale delle antiche variabili in funzione delle nuove.

2. Il teorema fondamentale della teoria delle trasformazioni differenziali del 1° ordine è il seguente:

(1) Darboux, *Leçons sur la théorie...* Vol. II, pag. 71 e ss.

« Se z è l'integral generale della (1), condizione necessaria e sufficiente, « perchè un'espressione della forma:

$$(7) \quad \theta = \alpha z + \beta p + \gamma q$$

« soddisfi, per ogni forma di z , ad un'equazione lineare del secondo ordine, « è che θ si annulli per due soluzioni particolari della equazione data, e sia « determinata da questa condizione a meno di un fattore di proporzionalità. « L'equazione, a cui in tal caso θ soddisfa, appartiene alla medesima classe « dell'equazione data e si riduce alla forma normale col medesimo cambia- « mento di variabili.

« Vi sono però due casi di eccezione:

« a) se l'equazione è del tipo iperbolico ed ha la forma normale:

$$(8) \quad s + ap + bq + cz = 0$$

« un'espressione

$$\theta = \alpha z + \beta p \quad (\text{oppure } \theta = \alpha z + \gamma q)$$

« soddisfa ad un'equazione analoga alla (8), o quando ne sia una trasformata « di Laplace, oppure si annulli per una soluzione particolare dell'equazione « stessa (trasformazione del Levy);

« b) se l'equazione è del tipo parabolico ed ha la forma normale:

$$(9) \quad r + 2ap + 2bq + cz = 0.$$

« un'espressione:

$$\theta = \alpha z + \beta p$$

« soddisfa allora ed allora soltanto ad un'equazione analoga, quando si an- « nulli per una soluzione particolare dell'equazione stessa ».

Queste trasformazioni si diranno *singolari*. Di più:

« Ogni trasformazione differenziale del 1° ordine si ottiene, nel caso del « tipo iperbolico, dalla composizione di due trasformazioni elementari: cioè « una trasformazione di Laplace (e la sua inversa) ed una trasformazione « del Levy: nel caso del tipo parabolico, componendo due trasformazioni « singolari ».

« Due trasformazioni differenziali del 1° ordine sono sempre permutabili ».

Questi risultati per le equazioni del tipo iperbolico sono dovuti al Darboux ⁽¹⁾.

Il metodo di dimostrazione del teorema fondamentale enunciato, fa co- noscere, nel caso generale, due soluzioni particolari dell'equazione aggiunta

(1) Cf. Darboux, l. c., pag. 177.

a quella, a cui soddisfa la (7), una soluzione nel caso delle trasformazioni singolari (eccettuata quella di Laplace); e si dimostra agevolmente che:

« Indicando con $P(\theta) = 0$ l'equazione in θ , con $Q(\lambda) = 0$ la sua equazione aggiunta, dalla $Q(\lambda) = 0$ si passa alla $\Phi(u) = 0$ con una trasformazione differenziale del 1° ordine, che corrisponde alle soluzioni particolari della $Q(\lambda) = 0$, a cui sopra abbiamo accennato ».

Ne segue:

« Quando per l'equazione primitiva sia noto anche l'integral generale della equazione aggiunta, altrettanto accade di ogni sua trasformata differenziale del 1° ordine; e l'integral generale della equazione aggiunta della trasformata si ottiene da quello della $\Phi(u) = 0$ con quadrature ».

3. Il teorema fondamentale della teoria delle trasformazioni integrali del 1° ordine è il seguente:

« Ad ogni coppia di soluzioni ω ed u dell'equazione data e dell'aggiunta, corrisponde una serie semplicemente infinita (dipendente da una costante arbitraria ε) di equazioni lineari del secondo ordine, trasformate integrali del 1° ordine della z , il cui integral generale è dato dalla formula:

$$(10) \quad \varphi + \varepsilon \frac{\delta}{\omega}$$

« dove

$$(11) \quad \varphi = \int \left\{ u \Omega_2(z) - z \Phi_2(u) + \frac{\partial(vz)}{\partial x} \right\} dx - \left\{ u \Omega_1(z) - z \Phi_1(u) - \frac{\partial(vz)}{\partial y} \right\} dy;$$

« essendo:

$$(12) \quad -v\omega = \int \{ u \Omega_2(\omega) - \omega \Phi_2(u) \} dx - \{ u \Omega_1(\omega) - \omega \Phi_1(u) \} dy,$$

« e dove ε è la costante arbitraria da cui l'equazione dipende ».

Vi sono però a questo teorema due casi di eccezione, che portano alle trasformazioni singolari: e precisamente:

« Soltanto le equazioni del tipo iperbolico e parabolico ammettono delle trasformazioni singolari: e queste sono date, nel caso del tipo iperbolico, quando l'equazione abbia la forma (8), dalle formule:

$$(13) \quad \sigma = \int u \Omega_2(z) dx + z \Phi_2(u) dy,$$

$$(14) \quad \tau = \int z \Phi_2(u) dx + u \Omega_2(z) dy;$$

« e nel caso del tipo parabolico, quando l'equazione abbia la forma (9), dalla formula:

$$(15) \quad \varrho = \int \{ u \Omega_2(z) - z \Phi_2(u) \} dx - \{ u \Omega_1(z) - z \Phi_1(u) \} dy.$$

Inoltre:

« L'equazione trasformata integrale di 1° ordine della $\Omega(z) = 0$, corrispondente alla coppia (ωu) , ha come aggiunta l'equazione a cui soddisfa la funzione $\frac{\omega(u^2 - \Delta u^2)}{u}$ ψ , essendo ψ la trasformata integrale della $\Phi(u) = 0$ corrispondente alla coppia $(u\omega)$. La costante ha lo stesso valore in tutte e due le equazioni ».

Ne segue che per ogni trasformata integrale è noto anche l'integral generale dell'equazione aggiunta e quindi:

« L'applicazione ripetuta del medesimo processo non richiede più che « quadrature ».

Da questi risultati, si ottengono, come casi particolari, le trasformazioni finora note.

Quando sia $H = 0$ e si prendano per eseguire la trasformazione due soluzioni ω ed u legate dalle (6), e si faccia inoltre $\varepsilon = 0$, si ha la trasformazione del Moutard per le equazioni equivalenti alla loro aggiunta.

Se l'equazione data ammette la soluzione particolare $z = 1$, prendendo $\omega = 1$, u affatto arbitraria, si ha una trasformazione dovuta al Liouville, ritrovata poi dal Burgatti per le equazioni del tipo ellittico (1).

Tutte due queste trasformazioni sono involutorie.

La trasformazione del Liouville gode di proprietà importanti, essa dà come caso particolare quella del Moutard; l'applicazione successiva della medesima trasformazione non richiede più quadrature; ed infine:

« Ogni trasformazione integrale del 1° ordine (non singolare) della $\Omega(z) = 0$, si ottiene cambiando dapprima la funzione incognita nell'equazione data, moltiplicando la z per una soluzione particolare dell'equazione stessa ed eseguendo quindi sull'equazione così mutata la più generale trasformazione del Liouville ».

E di qui segue:

« Se φ è la trasformata integrale della $\Omega(z) = 0$, corrispondente alla coppia (ω, u) , la $\frac{z}{\omega}$ si deduce dalla φ con una particolare trasformazione del Liouville ».

Osserviamo infine il teorema, relativo alle trasformazioni singolari:

« Nei due casi iperbolico e parabolico, nei quali le trasformazioni singolari esistono, la trasformata integrale del 1° ordine più generale della $\Omega(z) = 0$ si ottiene eseguendo su una trasformata integrale singolare una trasformazione differenziale singolare del 1° ordine, o inversamente ».

(1) Cf. R. Liouville, *Formes intégrables des équations linéaires du second ordre* (Journal de l'École Polytechnique, LVI Cah. 1886, pag. 32 e ss. — P. Burgatti, *Sulle equazioni lineari alle derivate parziali del 2° ordine (tipo ellittico) etc.* (Annali di Matematica, Serie II^a, Tomo XXIII, luglio 1895).

Per il caso del tipo iperbolico, questo risultato è dovuto al Darboux ⁽¹⁾.

4. Veniamo ora alle trasformazioni, differenziali ed integrali, di ordine superiore. Il risultato, molto semplice, è dato dal teorema:

« Ogni trasformazione differenziale od integrale, di ordine superiore al primo, si ottiene componendo delle trasformazioni del 1° ordine: e precisamente una trasformazione differenziale dell'ordine m si ottiene componendo delle sole trasformazioni differenziali del 1° ordine: una integrale, componendo *una* trasformazione integrale del 1° ordine con altre differenziali. L'ordine di composizione è affatto arbitrario.

« Due trasformazioni differenziali, una integrale ed una differenziale sono sempre permutabili.

« Insieme con ogni equazione trasformata è noto anche l'integral generale della equazione aggiunta (quando lo sia per la primitiva); e si ottiene con quadrature da quello della $\Phi(u) = 0$ ».

5. Le trasformazioni integrali singolari del tipo iperbolico danno, successivamente applicate, un metodo ricorrente, molto semplice, per costruire *tutte* le equazioni lineari di questo tipo integrabili col metodo di Laplace, e precisamente:

« L'applicazione illimitata delle trasformazioni singolari σ e τ conduce dall'equazione elementare

$$s = 0$$

« a *tutte* le equazioni, per le quali la serie di Laplace è finita nei due sensi; « partendo invece dalle equazioni più generali di rango nullo rispetto ad x o ad y :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\alpha} \frac{\partial s}{\partial y} \right) = 0 \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\alpha} \frac{\partial s}{\partial x} \right) = 0,$$

« a *tutte* le equazioni, la cui serie di Laplace è finita in un sol senso ».

E di qui segue:

« Se un'equazione lineare del 2° ordine è integrabile col metodo di Laplace, il problema di Cauchy ad essa relativo è ricondotto alle quadrature »; un risultato già ottenuto dal Goursat per una via affatto diversa ⁽²⁾.

(1) Cf. Darboux, l. c., pag. 183.

(2) Cf. Goursat, *Sur une classe d'équations aux dérivées partielles du second ordre...* (Acta Mathematica, tomo XIX, pag. 314).

Fisica. — *Sulla polarizzazione e depolarizzazione delle lamine metalliche sottilissime* ⁽¹⁾. Nota dei professori GIOV. PIETRO GRIMALDI e GIOVANNI PLATANIA, presentata dal Socio BLASERNA.

Se si chiude un galvanometro aperiodico con un voltmetro polarizzato e si notano le deviazioni dello strumento in tempi successivi, si può dedurre facilmente da queste la capacità del voltmetro per una data f. e. m. di scarica e la velocità di depolarizzazione di esso per forze e. m. successive.

L'esperimento si può eseguire con un galvanometro Deprez d'Arsonval: questo strumento, com'è noto, quando è munito di *shunt* conveniente, è perfettamente aperiodico e, come abbiamo potuto constatare, dopo un tempo variabile da $\frac{1}{10}$ a $\frac{1}{5}$ di secondo circa, dà indicazioni continue che rappresentino l'andamento della depolarizzazione. Mancano evidentemente le prime misure, durante le quali si dissipa una parte abbastanza notevole della carica; si rimedia misurando a parte, col metodo di compensazione, la forza elettromotrice iniziale di polarizzazione.

Una tale disposizione, senza essere suscettibile di una grande precisione, nè paragonabile, da questo punto di vista, ai metodi adoperati da altri sperimentatori, ha invece il grande vantaggio che permette di fare rapidamente e con sufficiente approssimazione (specialmente quando si tratta di misure relative) un grandissimo numero di determinazioni di tali quantità, le quali, a causa della grande complicazione dei fenomeni, mal si prestano a misure precise.

Questa disposizione è stata da noi applicata allo studio della polarizzazione delle foglie metalliche sottilissime.

Nel 1874 Edison osservò che l'attrito fra un pezzo di metallo e una striscia di carta imbevuta di un liquido conduttore, diminuisce quando il metallo è polarizzato. L'Arons ⁽²⁾, dallo studio di tale fenomeno, sul quale erano state eseguite delle ricerche con risultati contraddittori, fu condotto a fare alcune ricerche sulla polarizzazione del vetro platinato. Egli adottò il metodo ottico, già precedentemente adoperato dal Lippmann con risultato negativo. Sovrappose cioè alla lastra di vetro platinato una lente; immerse il tutto in una soluzione di H^2SO^4 e osservò lo spostamento degli anelli di Newton, quando la superficie di platino aderente al vetro era polarizzata sia con l'idrogeno che con l'ossigeno. In entrambi i casi gli spostamenti degli anelli dimostrarono che la lamina polarizzata si allontanava dalla superficie della lente e in pari tempo si sviluppavano bollicine di gas, benchè la f. e. m. della corrente polarizzante fosse di un elemento Meidinger.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica della R. Università di Catania.

⁽²⁾ Wied. Ann., Bd. 41, S. 473, 1890.

Con altra disposizione egli osservò pure sviluppo di ossigeno con forze elettromotrici fino a $\frac{1}{3}$ di Daniell, confermando quanto aveva già dimostrato il Bartoli, fin dal 1877 ⁽¹⁾, con le ingegnose esperienze eseguite col bollitore elettrico.

In ricerche posteriori lo stesso Arons ⁽²⁾ trovò che se i due elettrodi di un voltmetro, contenente H^2SO^4 diluito, si separano mediante una lamina di oro, argento o platino, e una corrente circola nel voltmetro in modo che le linee di corrente passino tutte per la lamina di separazione, si osserva sulle superficie di essa sviluppo d'idrogeno da una parte, di ossigeno dall'altra, e nello stesso tempo la corrente polarizzatrice diminuisce. Ciò si comprende facilmente, perchè in tal caso l'apparecchio si comporta come un sistema di due voltmetri disposti in serie. Se però alla lamina metallica di separazione si sostituisce una foglia sottilissima dello stesso metallo, cessa lo sviluppo di gas e scompaiono le polarizzazioni sulle faccie della foglia.

Tale fatto, che fu esteso e studiato da Daniell ⁽³⁾, secondo Arons ⁽⁴⁾ non si può spiegare (come ha fatto il Luggin ⁽⁵⁾) ammettendo che la corrente passi attraverso i pori della foglia d'oro.

La diversità di comportamento presentato in queste ricerche dalle foglie metalliche sottilissime ci ha fatto ritenere non inutile lo studiare il comportamento delle foglie d'oro relativamente a quello delle lamine in identiche condizioni per quel che riguarda la produzione e la dissipazione della polarizzazione. Ed è da osservare sul proposito che malgrado il grandissimo numero di ricerche eseguite sulla polarizzazione, se si eccettua un esperimento riferito dal Bartoli in una delle sue belle e interessanti memorie su quest'argomento ⁽⁶⁾, nessuno sembra si sia occupato dell'influenza dello spessore degli elettrodi sulla produzione e dissipazione della polarizzazione.

Sarebbe stata nostra intenzione di rifare sulle foglie d'oro, in confronto con le lamine d'oro, lo stesso studio che recentemente il Bouty ⁽⁷⁾ ha fatto sulle lamine di platino, e avremmo voluto adoperare un metodo analogo. Prima però di eseguire tali esperimenti abbiamo creduto opportuno fare delle ricerche preliminari con la disposizione accennata in principio di questa Nota, perchè le differenze tra le foglie e le lamine si mostrarono, fin dalle prime misure, considerevoli, e la natura del fenomeno richiedeva un grande numero di determinazioni preliminari e approssimate, per istudiarlo dapprima nei suoi tratti fondamentali.

(1) Nuovo Cimento, s. 3^a, t. I, pag. 133, marzo 1877.

(2) Wied. Ann., Bd. 46, S. 169, 1892.

(3) Philos. Mag., t. XXXVIII, pag. 185 e 228, 1894.

(4) Wied. Ann., Bd. 57, S. 201, 1896.

(5) Wied. Ann., Bd. 56, S. 347; Bd. 57, S. 700.

(6) Memorie dell'Accad. dei Lincei, serie 3^a, vol. VIII, 1880.

(7) Annal. de Chimie et de Physique, 7 série, t. III, 1894.

La disposizione dell'apparecchio era la seguente: Una pila normale di Raoult, attraversando una resistenza R'' che poteva arrivare fino a 31500 ohm, caricava alternativamente sia un voltmetro a lamine di oro V_e , sia un voltmetro a foglie dello stesso metallo V_f . Per mezzo di un interruttore I s'interrompeva il circuito polarizzante, si chiudeva quello del voltmetro polarizzato, attraverso un reostato R' e un galvanometro d'Arsonval, munito di uno shunt R , e si facevano le letture del galvanometro di due in due secondi. Per fare ciò un osservatore dava il segnale con un cronometro o un contasecondi; un altro faceva le letture e un terzo le scriveva. Dopo acquistata una certa pratica le misure si facevano con facilità, e ripetute in identiche condizioni riuscivano quasi sempre concordanti.

L'interruttore I era un'altalena, costruita da Hartmann e Brown, e — come abbiamo potuto convincerci con apposite misure — permetteva di interrompere il circuito polarizzante e chiudere, dopo un tempo minore di $\frac{1}{10}$ di secondo, quello del galvanometro.

Misurando la diminuzione della f. e. m. di polarizzazione a circuito aperto dopo uno e due secondi, ci siamo accertati che, nel tempo interceduto tra l'apertura e la chiusura dei due circuiti, la depolarizzazione era trascurabile nel limite di approssimazione richiesto dalle nostre ricerche.

I reostati R ed R' erano costruiti dal Carpentier. La resistenza R'' era ottenuta da reostati a solfato di rame, cristallizzato più volte, con elettrodi di rame galvanoplastico. Con appositi esperimenti ci assicurammo che essi erano esenti da polarizzazione apprezzabile. Del Carpentier era pure il galvanometro, il telaio mobile del quale era costituito di due circuiti, ognuno di 132 ohm di resistenza.

Le letture si facevano sopra una scala del modello dello stesso costruttore e ci assicurammo che, fra i limiti delle nostre misure, si poteva ritenere verificato il principio delle tangenti.

Per misurare col metodo di compensazione le f. e. m. iniziale di scarica si adoperava un altro galvanometro, che veniva congiunto, mediante disposizioni speciali, con l'uno o con l'altro dei due voltmetri. I due reostati R ed R' servivano il primo come resistenza di derivazione, l'altro come resistenza intercalata nel circuito della pila compensatrice composta di due elementi Daniell, grande modello, a solfato di zinco, dei quali la resistenza interna era dai $\frac{3}{100}$ ai $\frac{5}{100}$ circa di quella di $R + R'$. Disposizioni, facili a immaginare, permettevano di seguire l'uno o l'altro metodo di misura, e una molla aggiunta all'altalena permetteva di ridurre a breve tempo la durata della compensazione.

Immediatamente dopo ogni misura, si scaricava il voltmetro relativo per mezzo di un corto circuito, e prima d'intraprendere le misure susseguenti si lasciava trascorrere un tempo sufficiente a che la carica residua fosse trascurabile, ciò che veniva volta per volta constatato con apposita misura.

Degli esperimenti di controllo venivano poi fatti dopo che il voltmetro era rimasto in corto circuito per molte ore.

I voltmetri, le pile, gl'interruttori e i fili dei circuiti erano bene isolati; i contatti, per maggior sicurezza erano a mercurio.

Il liquido dei voltmetri, di composizione uniforme in tutti gli esperimenti, era acqua acidulata con acido solforico al 10 % in peso.

Le foglie d'oro, nelle prime esperienze, venivano distese sopra un telaio rettangolare formato da un'asticina di vetro; uno dei lati, prolungato, serviva da sostegno; un pezzo della foglia era avvolta attorno a tale prolungamento e incollata a una striscia di stagnola, che a sua volta veniva saldata a un filo di rame.

La costruzione di tali elettrodi di foglia d'oro, dopo acquistata un po' di pratica, non presentava grande difficoltà; era necessario soltanto versare il liquido nel voltmetro molto lentamente, per evitare che i movimenti di esso producessero la lacerazione delle foglie; per la stessa ragione si doveva tenere il voltmetro al riparo di qualsiasi benchè piccola scossa.

La resistenza di uno dei nostri voltmetri così costruito, con elettrodi di 3^{cm},4 di superficie, era di 15 ohm circa. Tale resistenza veniva misurata, ogni volta che si cambiava la foglia d'oro, col metodo di Kohlrausch e con un ponte a telefono costruito da Hartmann e Brown. La stessa misura si eseguiva pure per il voltmetro a lamine d'oro; queste, accuratamente ripulite, erano immerse completamente in un liquido identico a quello del voltmetro a foglie, e sostenute da due fili pure di oro.

Le superficie delle lamine e delle foglie erano il più che possibile uguali, salvo in quei casi nei quali si sperimentò a ragion veduta con superficie diverse. Anzi in alcune serie di misure per ben delimitare la superficie delle foglie e ottenere una rigorosa eguaglianza di questa con quella delle lamine, si distese ciascuna foglia d'oro sopra una lastra di vetro forato, limitandola con mastice chatterton, e si ricoprì con altra lastra identica: fra le due lastre, che erano riunite con mastice a perfetta tenuta, era collocata una striscia di stagnola che serviva a condurre la corrente.

Nelle diverse serie la superficie delle lamine e foglie dei voltmetri variò da 2^{cm},4 a 8^{cm},4.

Con questi apparecchi furono cimentate 10 paia di foglie di oro, eseguendo sopra ognuna un grandissimo numero di serie di misure, alternando una serie delle foglie con una serie fatta immediatamente dopo o prima con le lamine. Le foglie d'oro sinora cimentate sono state di due qualità: foglia comune, a titolo ⁹³⁵/₁₀₀₀, spessore variante da 0^{mm}, 000084 a 0^{mm}, 000088 (dedotto dal peso), e foglie d'oro (Ducatengold), titolo ⁹⁷⁵/₁₀₀₀, battute espressamente dal Müller di Dresda, dello spessore di 0,000092 a 0^{mm}, 000094 (1).

(1) Non è stato possibile, malgrado le ricerche fatte, avere delle foglie d'oro puro, che sembra sia impossibile battere.

Sia le une che le altre davano risultati regolari, solamente le foglie d'oro comune si alteravano dopo una quindicina di giorni circa e si dovevano cambiare, mentre le altre potevano durare inalterate per parecchi mesi, e anzi davano col tempo risultati sempre più regolari. Qualche irregolarità si manifestava subito dopo l'immersione, e cessava dopo un certo tempo.

Passiamo ora all'esposizione dei risultati ottenuti.

F. e. m. di polarizzazione e capacità apparenti di carica. — Venivano misurate, come si è detto, col metodo di compensazione: furono cimentate esclusivamente foglie del Müller. Le misure eseguite con questo metodo riescono molto lunghe, perchè richiedono una serie di tentativi, per ognuno dei quali bisogna ricaricare gli elettrodi: per diminuire tali tentativi si ottenevano due valori di R che producevano una piccola deviazione del galvanometro da una parte e dall'altra, e per interpolazione si calcolava il valore di R che rendeva il galvanometro sensibilmente immobile. Spesse volte questo valore si controllava con esperienze dirette.

In tutte le ricerche fatte la *f. e. m. polarizzante* è stata quella di una pila Raoult, la resistenza del circuito polarizzante variando da 3000 a 315000 ohm e il tempo di carica da 2 a 30 secondi.

Dalle misure eseguite siamo stati condotti alle conclusioni seguenti:

a) La *f. e. m. di polarizzazione* p , per una medesima carica (questa misurata dal prodotto del tempo per la *f. e. m. polarizzante* divisa per la resistenza) è notevolmente più grande per le foglie che per le lamine.

b) La differenza fra la detta *f. e. m. delle foglie e delle lamine* cresce col diminuire della carica; tende invece a diminuire col crescere di questa, man mano che le forze *e. m. di polarizzazione* tendono a diventare uguali alla *f. e. m. polarizzante*.

c) Col diminuire della superficie delle lamine la *f. e. m. di polarizzazione* cresce per le stesse, come è facile prevedere, e quindi le lamine, a superficie più piccola delle foglie, tendono a comportarsi come queste. Però l'aumento della *f. e. m. di polarizzazione* delle lamine con la diminuzione della superficie è tanto piccolo, che per compensare l'influenza dello spessore sarebbe stato necessario diminuire talmente la superficie di esse da non potere nel nostro caso effettuare l'esperimento.

Riportiamo qui appresso due tabelle, che servono a dimostrare quanto sopra si è detto:

TABELLA A				TABELLA B				
Foglie nel telaio. — Superficie 3 ^{cm} q,40.				Foglie nel vetro forato. — Superficie 3 ^{cm} q,36.				
<i>t</i>	<i>R</i>	<i>F</i>	<i>L</i>	<i>t</i>	<i>R</i>	<i>F</i>	<i>L</i>	$\frac{L}{8}$
2 ^s	2500 ^{oh}	0 ^{dl} ,43	0 ^{dl} ,24	5 ^s	18500 ^{oh}	0 ^{dl} ,72	0 ^{dl} ,62	0 ^{dl} ,65
10	2500	0 ,68	0 ,59	10	18500	0 ,78	0 ,72	—
30	2500	0 ,97	0 ,93	5	60000	0 ,62	0 36	0 ,43
10	19500	0 ,64	0 ,50	5	315000	0 ,19	0 057	—

Le colonne t ed R indicano rispettivamente la durata e le resistenze di carica; le colonne F ed L le f. e. m. di polarizzazione delle foglie e delle lamine a superficie eguale; la colonna $\frac{L}{8}$ indica le f. e. m. di polarizzazione delle lamine quando la loro superficie attiva è ridotta a $\frac{1}{8}$.

È da osservare che le cariche, misurate nel modo anzidetto, non sono effettivamente uguali, a causa dell'aumento differente della f. e. m. durante la polarizzazione, aumento che rende la carica effettiva delle foglie minore di quella delle lamine. Per piccole cariche la differenza può ritenersi trascurabile, per polarizzazioni non molto piccole essa agisce nel senso di diminuire la differenza tra il comportamento delle lamine e delle foglie.

Ammettendo che, per tutta la durata della carica, l'intensità della corrente polarizzante sia stata media tra la iniziale e la finale, ciò che in via di approssimazione può accettarsi per piccole polarizzazioni, e trascurando la depolarizzazione spontanea durante la carica, si può calcolare la capacità C apparente di carica delle lamine e delle foglie in determinate condizioni.

Per esempio per $t = 5^s$, $R = 315000$ ohm (tabella B), si ha per la capacità delle lamine $C = 260$ microfarad circa, per la capacità delle foglie $C = 75^{mf}$ circa.

La capacità delle lamine risulta adunque molto minore di quella delle foglie. Però non è da confondere tale capacità apparente con la capacità vera, o capacità iniziale, che si ha per $t = 0$ e $p = 0$, e che sola sembra si debba prendere in considerazione quando si vuol paragonare un voltmetro ad un condensatore o ad un sistema di due condensatori uniti in serie.

Tale capacità è stata determinata dal Bartoli, adoperando l'interruttore Felici, convenientemente modificato, che permetteva di ridurre t fino a circa un decimillesimo di secondo. Egli trovò che è identica per le lamine di platino e per il vetro platinato, rivestito cioè di uno strato di platino talmente sottile da essere trasparente.

Ciò dimostra l'interesse che si avrebbe a far diminuire t e p e misurare le conseguenti variazioni delle capacità, per vedere la legge con la quale variano, fino a diventare uguali per $p = 0$ e $t = 0$. Speriamo di poter presto pubblicare i risultati di tale studio, che richiede un apparecchio più completo di quello attualmente adoperato nelle nostre misure preliminari.

Velocità di depolarizzazione e capacità effettiva di scarica. — Sin dai primi esperimenti osservammo che le foglie si scaricavano molto più rapidamente delle lamine, e tale differenza si osservava tanto nelle foglie d'oro comuni, che nelle foglie del Müller.

La velocità di depolarizzazione però dipende, come è noto, dalle forze e. m. di polarizzazione, e queste, sia per la diversa f. e. m. iniziale di polarizzazione, sia per la diversa velocità, sono in generale differenti per le lamine e per le foglie, dopo tempi uguali di scarica. Segue da ciò che per

paragonare il comportamento delle foglie a quello delle lamine è preferibile confrontare le velocità di depolarizzazione non dopo tempi eguali di scarica, ma per forze e. m. di polarizzazione eguali.

Siano p_1 e p_2 i valori dalla f. e. m. di polarizzazione dopo i tempi di scarica t_1 t_2 , dei quali quest'ultimo è di un secondo più grande del primo, e sia $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$, $\Delta = p_1 - p_2$. Chiameremo col Bouty velocità media di depolarizzazione fra p_1 e p_2 , che differirà poco dalla velocità vera a p , la quantità

$$V_p = \frac{p_1 - p_2}{p}.$$

La quantità dell'elettricità Q circolata attraverso la resistenza R del circuito di depolarizzazione nel secondo di tempo nel quale la f. e. m. è passata da p_1 a p_2 si può ritenere data dalla relazione

$$Q = \frac{p_1 + p_2}{2} \frac{1}{R} = \frac{p}{R}.$$

La capacità efficace di scarica C'_p sarà data pure da

$$\frac{p}{R} = C'_p (p_1 - p_2)$$

e quindi

$$C'_p = \frac{1}{R V_p}.$$

I valori così trovati di V_p e C'_p si avvicineranno tanto più ai veri quanto più piccola sarà la velocità di depolarizzazione.

Per calcolare, per i diversi valori di p , i valori di V_p e C'_p si determinavano nel modo sopra indicato i valori di p di 2 in 2 secondi, per le foglie e le lamine in identiche condizioni, e con le medie delle diverse serie si costruivano delle curve grafiche, dalle quali si ricavano i dati necessari. Come si è dianzi accennato, le diverse serie riuscivano quasi sempre molto concordanti; quando per caso si verificavano piccole differenze, si aumentava il numero delle serie per avere medie più esatte. Il primo valore per $t = 0$, si otteneva col metodo di compensazione.

Dalle ricerche eseguite si rileva che le velocità di depolarizzazione V_p sono molto più piccole nelle foglie che nelle lamine e decrescono rapidamente col diminuire della f. e. m. Viceversa le capacità efficaci di scarica C'_p , sia per le foglie che per le lamine d'oro, crescono col diminuire della f. e. m., risultato conforme a quello trovato dal Bouty per le lamine di platino. Esse sono molto più piccole per le foglie che per le lamine (a superficie eguale)

e abbiamo potuto assicurarci che ciò si verifica pure quando la durata di carica scende fino a $\frac{1}{2}$ secondo. È inoltre da osservare che l'aumento di capacità, sia in valore assoluto, sia in valore relativo, è notevolmente più piccolo per le foglie che per le lamine.

La stessa obiezione che abbiamo accennato per la f. e. m. di carica si potrebbe fare per la velocità di depolarizzazione; e in questo caso la differenza della carica effettiva ricevuta dalle foglie e dalle lamine tende ad accentuare la differenza di comportamento. Però ci siamo accertati che, anche compensando tale differenza, i risultati sensibilmente non mutano.

Abbiamo eseguito un grandissimo numero di ricerche per vedere come variano p e C' per le foglie e per le lamine col variare della f. e. m. polarizzante, della intensità e durata della corrente di carica, della superficie degli elettrodi, ecc.; ci riserviamo di discutere i risultati in altra comunicazione. Qui riferiremo solamente alcune osservazioni che si possono fare su queste ricerche.

Sembra evidente che la differenza tra il comportamento delle foglie e delle lamine debba attribuirsi alla differente quantità di gas occlusi, i quali sembra altresì penetrino per tutto lo spessore delle foglie in un tempo relativamente breve. Il Bouty, nel sopracitato lavoro, con ragione paragona un voltmetro a un condensatore, al quale sia unito un accumulatore; ove si ammetta, per ciò che sopra si è detto, che la capacità del condensatore sia identica per le foglie e per le lamine, tale accumulatore ha una capacità notevolmente più piccola per le prime che per le seconde. È dunque conveniente, quando si vuol determinare la capacità iniziale (quella del condensatore), oltrechè diminuire quanto più è possibile t , operare sopra elettrodi di spessore piccolissimo. A tale scopo è rivolto ora il nostro studio. Pubblicheremo presto i risultati di esperimenti intrapresi sul platino e di alcune ricerche eseguite con l'intendimento di distinguere il comportamento degli elettrodi polarizzati con l'ossigeno, da quelli polarizzati con l'idrogeno.

Fisica. — *Apparato completo per la Microfotografia*. Nota del prof. L. DALL'OPPIO, presentata dal Socio BLASERNA.

Chimica. — *Sulla costituzione dei derivati per ossidazione dell'acido santonico*. Nota di L. FRANCESCONI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Mineralogia. — *La Danburite ed altri minerali: in alcuni pezzi notevoli di rocce antiche, tra i « blocchi erratici » della regione Cimina.* Nota del dott. LIBERTO FANTAPPIÈ, presentata dal Socio STRUEVER.

Trovandomi da oltre cinque anni in Viterbo coll'idea di eseguire degli studi sulle due importanti regioni Cimina e Vulsinia, segnatamente dal lato mineralogico e litologico, ho potuto mettere insieme un'abbondante raccolta di materiale delle due regioni.

Non tarderò molto ad esporre i risultati principali delle mie ricerche; ma intanto credo di non dover differire alcune notizie riguardanti la regione Cimina, perchè a me sembrano di speciale importanza, non solo per le deduzioni che riguardano la mineralogia e la litologia di questa regione in particolare, ma anche in rapporto ad alcune questioni più generali di litologia.

Per ora mi limiterò ad una breve esposizione di dati di fatto; tanto più che questi hanno di per sè un significato abbastanza esplicito.

Tra il materiale litologico e mineralogico della regione tengono un largo posto i « blocchi erratici »; sui quali per l'importante zona vulcanica mediterranea fu richiamata in particolar modo l'attenzione dei mineralogisti dalla notevole Memoria del prof. Strüver relativa ai Sabatini (¹).

In mezzo ai numerosi blocchi da me raccolti si trovano dei pezzi di rocce antiche, i quali si fanno spesso notare anche al primo aspetto, come ad es. uno che nella massa verde racchiude dei frammenti brecciosi di marmo bianco. Ma non è precisamente su tutti questi pezzi in generale che voglio intrattenermi ora qui. Mi limiterò a far menzione specialmente di due.

Uno con massa costituita prevalentemente da feldispato grigiastro, e rinvenuto sotto la località detta delle Carcarelle (dintorni di S. Martino) a lato della via delle Tre croci, scendendo verso la via provinciale di Vetralla: cioè nella parte bassa del fianco nord-ovest del grande recinto che racchiude il lago di Vico, ed un poco a nord della massa culminante del Fogliano.

L'altro a grana pressochè omogenea e piuttosto fina costituita da feldispato bianco: rinvenuto in contrada Fagianello, poco al di là della cura delle Farine (venendo da Viterbo) sotto la via delle Tre croci. Località notevole, per la relativa abbondanza dei blocchi, che qui, come per solito, si trovano specialmente nello strato tufaceo immediatamente sovrastante alla formazione friabile a leuciti alterate.

(¹) *Contribuzioni alla mineralogia dei vulcani sabatini. Parte I, Sui proietti minerali vulcanici trovati ad Est del Lago di Bracciano.* Atti della R. Accademia dei Lincei, serie 4^a, vol. I, 1885.

A) La massa cristallina del primo blocco dunque si presenta costituita prevalentemente di feldispato grigiastro, i cui individui, talora contorti e variamente intrecciati, con delle dimensioni che non di rado raggiungono vari centimetri, lasciano in alcuni punti degli interstizi nei quali spesso si rinvengono dei cristallini oppure degli accentramenti terrosi di ossidi di ferro, e più abbondantemente vene di sostanza bianco-giallastra. Tutta la massa si mostra fittamente punteggiata in nero specialmente da amfibolo a cui si aggiungono poi anche lamelle di mica. Qua e là delle macchiette rossigne dovute agli ossidi di ferro o ad alterazione di minerali ferriferi.

Le specie che meritano speciale menzione tra quelle che vi si trovano nettamente cristallizzate sono le seguenti:

1. La *Danburite*: con speciale importanza tra tutte.

Nei vari individui che si possono bene identificare si presenta in cristalli i quali variano tra le dimensioni di $\frac{1}{2}$ mm. di larghezza per 2 mm. di lunghezza a quelle di oltre mm. $1\frac{1}{2}$ di larghezza per circa 4 mm. di lunghezza.

Questi cristallini mostrano una marcata tendenza all'associazione parallela, tantochè è raro qualche individuo semplice che si presta per le misure. Le forme ottenute da queste misure presentano la seguente combinazione

$$\{110\} \{120\} \{101\} \{041\} \{001\} \{010\}$$

colle $\{120\}$ e $\{001\}$ predominanti e $\{010\}$ rappresentata da sottilissime lusterelle.

Data l'approssimazione relativamente grande negli altri angoli ⁽¹⁾ è notevole il valore di 86° e $11'$ per quello delle facce della forma $\{120\}$; inquantochè con questo valore l'angolo viene ad essere intermedio tra quello di 85° e $8'$ della *Danburite* e quello di 86° e $49'$ del *Topazio*: essendo anzi più vicino a questo che a quello. La mancanza di un numero sufficiente di misure mi impedisce per ora di verificare se ciò si debba al fenomeno delle « facce vicinali » segnalato dallo Schuster per questa specie.

Per l'aspetto dei cristalli il minerale somiglia da un lato al *Topazio*, specialmente per la grande corrispondenza che c'è tra le due specie per l'inclinazione delle facce della forma $\{041\}$ quando si osservano gli individui perpendicolarmente al piano (100), ma da un altro canto, dato il poco sviluppo delle facce dei domi e lo sviluppo predominante della forma $\{120\}$,

(1) Il seguente specchietto permette il confronto rispetto agli angoli dati dal Dana nel *System of Mineralogy*, sixth edition 1892:

angoli misurati	dati dal Dana
$mm''' = 57^\circ 13'$	$57^\circ 7' 54''$
$dd' = 82^\circ 54'$	$82^\circ 53' 18''$
$ww' = 125^\circ 8'$	$125^\circ 3'$

il minerale ricorda più da vicino l'Andalusite, specialmente quando si guardi perpendicolarmente al pinacoide $\{001\}$.

Lo splendore è vitreo ed inclina leggerissimamente al grasso.

Le facce si presentano spesso con delle iridescenze: in particolare quelle lunghe e strette della forma $\{110\}$. Del resto l'iridescenza più o meno marcata si può dire un carattere ordinario per quasi tutte le specie di questi « blocchi erratici » che hanno subito gli effetti dell'attività vulcanica.

Per la trasparenza si va da individui decisamente diafani, che sono allora ordinariamente incolori ed a facce molto brillanti, fino a quelli subtrasparenti e traslucidi.

I cristallini incolori predominano; si hanno poi quelli giallo-vino chiaro che ricordano il topazio. A questi se ne unisce qualche altro con colorazione accidentale come ad es. uno piccolissimo macchiato di rossigno tendente al gialliccio.

Il minerale dà la caratteristica reazione del boro.

Riguardo a questa rara specie non ho bisogno di aggiungere che non solo è nuova per la formazione Cimina; ma deve la sua grande importanza anche al fatto di essere insolita nei proietti vulcanici rinvenuti anche in altre formazioni.

2. *Davya*. I cristallini piccolissimi di questo minerale (anche nei più grandi che possono essere staccati per le misure le dimensioni, sono circa $\frac{2}{3}$ di mm. in larghezza per mm. $1\frac{1}{2}$ in lunghezza) si presentano tra la sostanza bianco-giallastra del blocco in parola, in prismi esagonali terminati da facce di piramide e dalla base. Sono poi ordinariamente associati a granato giallo-bruno; il quale presenta la forma $\{110\}$ con facce talora leggermente iridescenti.

Le forme riscontrate colle misure e riferite a quelle della Nefelina danno, in simboli milleriani, la seguente combinazione

$$\{111\} \{711, 55\bar{1}\} \{5\bar{1}\bar{1}, 11\bar{1}\} \{2\bar{1}\bar{1}\}$$

Le facce prismatiche mostrano spesso una striatura in direzione orizzontale, dovuta a ripetizione di facce piramidali talora distinte.

I cristallini meglio conformati sono quasi traslucidi e mostrano uno splendore vitreo: andando dal bianco latteo al bianchiccio. Si mostrano poi decisamente bianchi ed opachi quelli in forme meno ben definite.

Anche questa specie non era stata finora segnalata per la regione (1).

(1) A questo proposito debbo anzi avvertire che le specie qui numerate non sono le sole che potrei segnalare come nuove per la regione Cimina: tra le altre ho ritrovato quasi tutte quelle delle quali preannunziava giustamente come probabile l'esistenza il prof. Artini nella sua pregevole Memoria: *Contribuzioni alla mineralogia dei Vulcani Cimini*. Atti della R. Accademia dei Lincei, serie 4^a, vol. VI, marzo 1889.

Finalmente come minerale accessorio che si ritrova cristallizzato in questo blocco oltre il *granato giallo-miele bruno*, che come ho già detto si mostra qua e là in cristallini di forma rombododecaedrica, c'è la *magnetite* in piccolissimi cristallini ottaedrici, poco più di $\frac{1}{2}$ mm. nelle direzioni degli assi monometrici. Tali cristallini, talora a facce con viva iridescenza e splendore metallico, sono rari; e mostrano talvolta un principio di trasformazione verso gli ossidi rossi pulverulenti di ferro, suindicati.

B) L'altro blocco, di feldispate bianco, si presenta con struttura cristallina ben distinta, ma uniformemente fina, tantochè non si mostra troppo sicura la possibilità di staccare anche dalle piccole cavità della massa qualche cristallino per le misure.

Secondo la caratteristica ordinaria di questi proietti che hanno subito l'azione vulcanica, sulla superficie esterna del blocco si presenta una crosta, la quale nel caso in discorso è di un color giallastro, che va rapidamente sfumando verso l'interno ed è accompagnata in alcuni punti della massa più esterna da macchie scure o rossigno-giallastre; le ultime delle quali ricordano minerali ferriferi e titaniferi: segnatamente la Titanite che nella varietà *semelina* può considerarsi come un elemento ordinario dei proietti feldispatici del Cimino.

Nella massa bianca costituita dai cristallini di feldispato a splendore vitreo tendente leggerissimamente al perlaceo sulle facce laterali e più decisamente sulle facce di sfaldatura, si nota una minuta macchiettatura di un minerale scuro, che spesso si mostra accentrato in fasci fibrosi, tendenti talvolta alla struttura finamente bacillare nelle piccole cavità della massa.

Su questi frequenti accentramenti, che alla lente sfumano dal bruno verdiccio intenso al verde chiaro, fino al verde gialliccio appena accennato, è richiamata l'attenzione dell'osservatore da fitti cristallini o granuli di un minerale ialino con vivo splendore vitreo tendente al grasso sulle superficie di frattura, i quali si rivelano subito per individui di quarzo.

Con ciò si completa l'aspetto generale di questo importante proietto del quale vengo ad indicare le specie nettamente cristallizzate seguendo la numerazione cominciata colle specie del blocco precedente.

Però le condizioni genetiche, che vengono rivelate da questi blocchi nella regione Cimina non permettono di applicare senz'altro ad essi (come il prof. Artini mostrerebbe di ritenere nella Memoria citata) le conclusioni che il prof. Strüver traeva a riguardo del materiale dei Sabatini; perchè ad es., malgrado pazienti ricerche nella regione, non mi è riuscito costatare nei blocchi erratici quello spiccato carattere di formazione di contatto colle rocce sedimentarie, che si mostra con tanta evidenza nel materiale dei Sabatini: a me noto per gentile concessione del prof. Strüver.

Invece, potrò mostrare tra breve che le considerazioni dal prof. Strüver esposte a proposito dei Sabatini si possono addirittura estendere al materiale dei Vulsini, che io posseggo in un'abbondante raccolta sulla quale sto già studiando.

3. Il *quarzo* si mostra talora in granuli, ma più ordinariamente in cristallini che variano tra le dimensioni di $\frac{1}{2}$ mm. per $\frac{2}{3}$ di mm. a quelle di $3\frac{1}{2}$ per mm. $4\frac{1}{2}$: quando i primi termini delle misure si intendano stabiliti tra gli spigoli laterali opposti ed i secondi nella direzione dell'asse di simmetria.

Ordinariamente il quarzo si mostra associato nel modo suddetto, ma talora si osserva anche isolato nei piccoli vani della massa cristallina.

I cristallini, di solito molto regolari ed eleganti, si mostrano nella combinazione

$$\{100\} \{22\bar{1}\} \{2\bar{1}\bar{1}\}$$

con abito piramidale: essendo le facce del prisma $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ rappresentate da piccole fascette che possono occupare circa $\frac{1}{3}$ dell'intera altezza. Queste facce poi non mostrano striature. Le facce dei romboedri si mostrano spesso come corrose, ma danno tuttavia delle buone immagini al goniometro. Ciò non toglie che si riscontrino delle forti oscillazioni nei valori angolari, come accade di solito pei minerali di questi blocchi.

L'abbondanza del minerale che si riscontra qui è notevole riguardo alla determinazione della natura dei blocchi stessi.

4. La *tormalina* è il minerale che coi suoi piccoli fascetti spesso fibroso-raggiati dà la macchiettatura bruna alla massa del blocco. Gli individui predominanti bruni mostrano ordinariamente le dimensioni di $\frac{1}{3}$ di mm. misurati trasversalmente, per 2 mm. nella direzione dell'asse di simmetria: se ne hanno poi spesso dei più piccoli e raramente dei più grossi; tra i quali sembra eccezionale uno che per mm. $1\frac{1}{2}$ in larghezza avrebbe potuto misurarne circa 9 in lunghezza a giudicare da un frammento, nel quale si mostra anche evidente la tendenza all'arrotondamento sulla superficie laterale, insieme ad una marcata striatura nella direzione degli spigoli di questa zona laterale.

Questi individui bruni tendenti alle gradazioni verdi sono i soli che danno qualche raro cristallino adatto per le misure. Quelle eseguite su di un cristallino verdognolo di circa $\frac{1}{4}$ mm. nel senso della maggior larghezza per mm. $1\frac{1}{2}$ di lunghezza danno la seguente combinazione

$$\{10\bar{1}\} \{100\} \{11\bar{1}\}.$$

Predomina spesso lo sviluppo di quattro facce della forma $\{10\bar{1}\}$ due a due intercalate tra le altre due opposte molto ridotte nella zona dei prismi: tra i romboedri predominano le facce della forma $\{100\}$ mentre alcune facce della forma $\{11\bar{1}\}$ si distendono in lunghi parallelogrammi secondo gli spigoli colle facce maggiori della forma $\{10\bar{1}\}$. Perciò i detti cristalli, un po' schiacciati nella zona dei prismi, assumono un abito pel quale simulano, spesso

molto da vicino, le forme trimetriche dell'orneblenda; e precisamente quelle che presenta ordinariamente questo minerale nei cristalli che si trovano negli altri blocchi della regione.

Lo splendore molto vivo negli individui più piccoli e più chiari, è vitreo con tendenza al resinoso specialmente sulle superficie di frattura.

In generale poi gli individui di colorazione più scura anche all'osservazione diretta si fanno notare per un marcatisimo pleocroismo che si mostra per tinte bruno-giallognole; oppure per tinte rossigne che ricordano quelle della rubellite.

Il minerale va gradatamente da queste colorazioni brune a quelle verdognole tendenti al giallastro chiaro: mostrando spesso i segni della stratificazione isomorfa con zone scure, specialmente all'apice dei cristallini verdastri chiari che hanno terminazioni libere nelle piccole cavità del blocco. La degradazione del colore giunge a leggerissimi accenni di tinte giallo-verdognole nei fascetti dei cristallini aciculari, quasi incolori.

Nelle variazioni proteiformi che assume il minerale, specialmente in questi cristallini lucentissimi, sottilmente aciculari e pressochè incolori, i quali lascerebbero a prima vista indecisi sulla loro natura, si osservano talora dei gruppi i cui singoli individui mostrano le testine libere con una sottilissima terminazione verde scura la quale passa ad una colorazione decisamente bruna quando si traguarda parallelamente all'asse di simmetria: secondo uno dei più notevoli caratteri della tormalina.

Si tratterebbe dunque di minuscole *teste di moro* effettivamente riferibili, con tutta probabilità, alla varietà *Acroite*: e nell'insieme ci si trova così dinanzi ad un gruppo di quelle tormaline *policroiche* e *policrome*, le quali son tanto notevoli in certi giacimenti come ad es. i giacimenti elbani.

Come accessori si mostrano qua e là nel blocco dei piccolissimi aghetti bruni a vivo splendore metallico tendente all'adamantino, i quali potrebbero esser di rutilo; ma richiedono ulteriori determinazioni che saranno fatte se si potrà avere il materiale in quantità sufficiente.

Dopo l'indicazione delle specie che si trovano nei blocchi qui considerati e dopo i cenni che a questi si riferiscono in generale, non ho bisogno di insistere sulla loro natura, trattandosi evidentemente di frammenti di rocce antiche portate a giorno dal vulcano di Vico.

Dovendo poi fra breve ritornare su questo materiale con molta maggiore ampiezza di dati, mi riservo di svolgere allora relativamente ad esso le mie vedute, che sono state appena in parte adombrate in un'annotazione posta al piede di una delle pagine precedenti. È d'altra parte evidente, come ho già detto, la portata dei fatti qui segnalati.

Geologia. — *Per la geologia della Calabria settentrionale.* Nota preliminare di E. BÖSE e G. DE LORENZO, presentata dal Corrispondente FR. BASSANI.

A causa delle discussioni recentemente sollevatesi sul trias dei dintorni di Lagonegro (Verhandlungen d. geologischen Reichsanstalt in Wien, 1895 e 1896), abbiamo creduto opportuno fare delle nuove escursioni nelle montagne triasiche della Basilicata meridionale, già da uno di noi descritte, e di prolungarle poi nella parte nord-ovest della Calabria settentrionale, dove delle recenti descrizioni facevano supporre l'esistenza d'un trias medio analogo a quello della Basilicata. I risultati di queste escursioni saranno da noi tra breve esposti in un dettagliato lavoro: per ora ci contenteremo di riassumere qui alcune osservazioni, in forza delle quali viene ad essere sensibilmente mutato il concetto ora vigente sulla costituzione geologica di quella parte della Calabria settentrionale da noi percorsa.

Nella *Descrizione geologica della Calabria* dell'ing. E. Cortese (Memorie descrittive della carta geologica d'Italia, pubblicate dal R. Ufficio geologico, vol. IX, Roma 1895) le montagne comprese tra Morano, Castrovillari, Lungro, S. Donato di Ninea, Cozzo Pellegrino, M. Palanuda, Mormanno e Lajno, sono descritte come essenzialmente costituite da terreni del trias medio e superiore e subordinatamente da calcari del lias: il trias medio sarebbe rappresentato da calcari bianchi marmorei, dolomie brecciformi, scisti, calcari dolomitici compattissimi, ecc., e il trias superiore da scisti policromi, calcari neri a megalodonti e dolomiti bianche o scure frammentarie.

In realtà invece il terreno più profondo di quella regione è dato dal Hauptdolomit, sopra il quale non si trovano che delle masse di calcari scuri probabilmente liasici e dei lembi del caratteristico flysch eocenico-miocenico diffuso in tutto l'Appennino meridionale.

A dimostrare ciò, diamo qui la nuova interpretazione di alcuni dei profili già descritti da Cortese.

Nei dintorni di Saracena, e propriamente nello spazio compreso fra il Cozzo di Cacazzella e il Vallone Lungo, dovrebbe secondo Cortese cominciare a individuarsi la zona dei calcari marmorei e degli scisti del trias medio, secata profondamente dalle acque del Garga: in verità in quella regione non esiste che un blocco (Scholle) di calcari scuri e neri (identici litologicamente ai calcari liasici inferiori di Lagonegro e di Longobucco), il quale si è mediante fratture abbassato accanto al Hauptdolomit di S. Marco e Carponoso ed è a sua volta enormemente fratturato e scomposto, in modo che da per

ogni dove sotto i blocchi calcarei sollevati comparisce il Hauptdolomit, oppure nelle spinte (Ueberschiebungen) di questo rimangono pizzicati lembi dei probabili calcari liasici: come si può benissimo osservare nelle rupi a sud-est di Saracena, sotto il paese, e nella gola del Garga.

Vien dopo la plaga del trias medio di Lungro, di cui Cortese dà parecchi profili, che vanno da Lungro alla cima del Cozzo Pellegrino e che offrono sempre la serie seguente dal basso all'alto:

1. Calcari marmorei (*trias medio*);
2. Scisti verdicci lucenti (*trias superiore*);
3. Calcari a megalodonti (*trias superiore*);
4. Scisti lionati (*trias superiore*);
5. Calcari cristallini (*lias*).

In realtà, andando da Lungro al Cozzo Pellegrino o al Piano della Tavolara e da questo al Piano di Vincenzo e al Piano di Novacco e al Monte Palanuda, non si incontrano che i tre terreni seguenti:

1. Hauptdolomit;
2. Calcari scuri probabilmente liasici;
3. Flysch eocenico-miocenico.

Di questi tre terreni il primo, o Hauptdolomit, è posto da Cortese ora tra i calcari marmorei del trias medio e ora tra i calcari a megalodonti del trias superiore; i calcari scuri (che sono, come s'è detto, identici ai calcari del lias inferiore di Longobucco e Lagonegro e al pari di questi offrono anche dei brachiopodi) vengono da lui considerati or come calcari marmorei del trias medio, or come calcari a megalodonti del trias superiore e ora come calcari cristallini del lias inferiore; finalmente gli scisti del flysch eocenico-miocenico sono descritti come scisti del trias superiore.

Un'altra plaga della Calabria settentrionale, in cui secondo Cortese dovrebbero essere sviluppati i calcari marmorei del trias medio, è quella che da Lajno lungo il corso del fiume Lao scende fino a Papasidero; ma anche in questo caso, così come a Saracena e a Lungro, non si tratta che di un gran blocco di calcari liasici, sprofondato, fratturato, ma pur sempre sostenuto dal sottostante Hauptdolomit.

In tutti questi diversi luoghi il Hauptdolomit, sia esso bianco o nero, compatto o frammentario, fossilifero o non, è sempre facilmente riconoscibile al suo aspetto e alla sua posizione stratigrafica; i soprastanti calcari scuri probabilmente liasici hanno quasi sempre il medesimo aspetto e, sia che essi portino megalodonti, brachiopodi o gastropodi, sia che si presentino cristallini, compatti o cavernosi, non è possibile separare l'una dall'altra le singole varietà che li rappresentano.

In quanto poi ai supposti scisti del trias, basta aver percorso un poco i bacini terziari a rocce eruttive dell'Appennino meridionale, per vedere che gli scisti di Lungro, di S. Donato di Ninea, della Petrarà, del Cozzo del

Lepre, del Vallone di Acquaformosa, ecc., sono identici a quelli dei dintorni di Castrovillari, di Mormanno, di Lajno, Castelluccio, Latronico, Episcopia, S. Severino Lucano, ecc., e che tutti fanno parte del flysch a rocce eruttive basiche, il quale rappresenta la parte superiore dell' eocene e la inferiore del miocene.

Veramente Cortese fa osservare che gli scisti da lui descritti come appartenenti al trias si distinguono da quelli simili, ma pretriasici, della Calabria, perchè non contengono mai lenti di rocce cristalline, come diorite, diabase, ecc.; ma noi appunto in questi supposti scisti triasici, e propriamente nei lembi che scendono dalla Montagnola verso il Piano della Tavolara, abbiamo trovato un bel giacimento di diabase, che rende quindi gli scisti che lo accompagnano del tutto identici a quelli di Mormanno e del bacino del Sinni. Infatti recentemente gli scisti del flysch eocenico superiore e miocenico a rocce eruttive basiche, in molti punti (a ovest di Lungro, a Mormanno, alla Manca di Latronico, a S. Severino Lucano, ecc.) sono stati ritenuti a torto da Lovisato, Viola, Baldacci, Cortese e Bucca come rappresentanti terreni triasici e anche più antichi, mentre fin dal 1780 Alberto Fortis ne aveva riconosciuto la chiara sovrapposizione ai calcari e giustamente li aveva paragonati a quelli che nell'Appennino settentrionale contengono anche rocce verdi e filoni metalliferi.

A spiegare questa recente confusione, occorre notare che nei profili di Cortese non compariscono quasi mai delle fratture, mentre queste sono invece numerosissime e complicate: quindi le supposte sottoposizioni stratigrafiche e i creduti cangiamenti di facies non sono dovuti che alle abnormi posizioni prese dai terreni costituenti l'Appennino meridionale, in seguito al grande movimento orogenico terziario.

A provare meglio il già detto, aggiungeremo ancora provvisoriamente un altro argomento. Nei dintorni di Lagonegro, e propriamente al disotto di quel tratto della nazionale Sapri-Ionio che sta a nord di Nemoli, si stendono delle rupi, essenzialmente composte di calcari scuri del lias e di lembi di Hauptdolomit, che nella carta geologica di quei luoghi rilevata da uno di noi erano state erroneamente segnate come tutte formate di lias, perchè non si era tenuto conto delle numerose fratture le quali portano i lembi di Hauptdolomit in mezzo ai calcari liasici. Queste rupi, per le rocce che le compongono, per l'assetto tectonico e per l'aspetto del paesaggio, sono in tutto identiche a quelle di Lajno, di Saracena, di Lungro e di Acquaformosa, e conseguentemente a ciò esse, al pari delle altre, sono segnate come costituite da trias medio nella carta geologica della Calabria che accompagna il citato volume descrittivo.

Zoologia. — *Sull'autotomia delle Cucumaria planci* (Br.) v. Marens. Nota di F. SAV. MONTICELLI, presentata dal Socio TRINCHESE.

Fisiologia. — *Modificazioni che subisce il sangue nelle regioni elevate per effetto della diminuita pressione barometrica.* Nota del dott. DESIDERIO KUTHY di Budapest, presentata dal Socio A. MOSO.

Fisiologia. — *Alcune ricerche calorimetriche su una marmotta.* Nota del dott. U. DUTTO, presentata dal Socio LUCIANI.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

PERSONALE ACCADEMICO

Pervenne all'Accademia l'annuncio della morte dei seguenti Soci stranieri: AUGUSTO KANITZ, mancato ai vivi il 12 luglio 1896; AUGUSTO KEKULÉ, morto il 13 luglio 1896. Apparteneva il primo all'Accademia dal 9 giugno 1872; e ne faceva parte il secondo dal 20 settembre 1887.

CORRISPONDENZA

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

L'I. Accademia Leopoldina-Carolina di Halle; le Società di scienze naturali di Emden, di Dorpat, di Basilea; le Società geologiche di Manchester, di Ottawa e di Calcutta; l'Istituto Teyler di Harlem; il R. Osservatorio di Greenwich.

Annunciano l'invio delle proprie pubblicazioni:

L'I. Accademia Leopoldina-Carolina di Halle; l'Istituto geografico militare di Firenze; il R. Istituto geologico di Stockholm.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

dal 6 luglio al 2 agosto 1896.

- Abetti A.* — Seguito e fine delle osservazioni astronomiche fatte nel 1893 nel R. Osservatorio di Padova. — Appendice sull'orbita del pianeta 1893. A = (354)... Venezia, 1894. 8°.
- Antoniazzi A.* — Equazioni di condizione per le occultazioni osservate a Padova nel 1894 e nel 1895. Venezia, 1896. 8°.
- Id.* — Su alcune espressioni dei rapporti n_1 ed n_3 proposte per la seconda approssimazione nel calcolo di un'orbita ellittica su tre osservazioni. Venezia, 1893.
- Auwers A.* — Die Venus Durchgänge 1874-1882. Berlin, 1896. 4°.
- Carta idrografica d'Italia (M.^o d'. A. I. e C.). — Il Sele. Roma, 1896. 4°.
- Cayley A.* — The collected Mathematical Papers. Vol. X. Cambridge, 1896. 4°.
- Ciscato G.* — Osservazioni di pianeti e comete fatte alla Specola di Padova nel 1894 e calcoli relativi all'orbita del pianeta (354). Venezia, 1895. 8°.
- Id.* — Osservazioni di pianeti e comete fatte alla Specola di Padova nel 1895. Venezia, 1896. 8°.
- D' Achiardi G.* — Il granito dell'Affacciata nell'Isola d'Elba. Pisa, 1896. 4°.
- Koelliker A.* — Handbuch der Gewerbelehre des Menschen. Bd. II, 1, 2. Leipzig, 1893-96. 8°.
- Lie S.* — Geometrie der Berührungstransformationen. Bd. I. Leipzig, 1896. 8°.
- Lorenzoni G.* — L'effetto della flessione del pendolo sul tempo della sua oscillazione. Venezia, 1896. 8°.
- Loria G.* — Il passato ed il presente delle principali teorie geometriche. Torino, 1896. 8°.
- Lussana S.* — Una esperienza di scuola sulla diatermanità. Pisa, 1896. 8°.
- Id.* e *Cinelli M.* — Sulla propagazione dei raggi Röntgen. Siena, 1896. 8°.
- Morselli E.* — Primo Rendiconto statistico-sommario (anni 1894-95) dell'Amulatorio per le malattie nervose. Roma, 1896. 8°.
- Nicholson H. H.* and *Lyon T. L.* — Experiments in the Culture of the Sugar Beet in Nebraska. Lincoln, 1896. 8°.
- Omboni G.* — Di un criterio facile proposto dal Prof. J. Agostini per i pronostici del tempo. Padova, 1896. 8°.
- Passerini N.* — Esperienze di preparazione dei vinelli col processo Müntz. Firenze, 1896. 8°.
- Id.* — Sopra la alimentazione dei bachi da seta con foglia aspersa di poltiglia cupro-calcica. Firenze, 1896. 8°.

Rivers J. J. — Contributions to the larval history of Pacific Coast Coleoptera. Sacramento, 1886. 8°.

Id. — The Oaks of Berkeley and some of their insect inhabitants. Sacramento, 1887. 8°.

Id. — The Species of Amblychila. S. l. e a. 8°.

Swezey G. D. and *Loveland G. A.* — The Rainfall of Nebraska. Lincoln, 1896. 8°.

Wetmore Ch A. — Treatise on wine production &. Sacramento, 1894. 8°.

Wolfer A. — Zur Bestimmung der Rotationszeit der Sonne. Zürich, 1896. 8°.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 16 agosto 1896.

Meccanica. — *Sulla stabilità dell'equilibrio, e sopra una proposizione di Lagrange.* Nota del Socio F. SIACCI.

Il sig. Appell nel suo *Traité de mécanique rationnelle* (tome deuxième, p. 354) trattando della stabilità dell'equilibrio, scrive: « On peut démontrer » que, si dans une certaine position d'un système, les dérivées $\frac{\partial U}{\partial q_1}, \frac{\partial U}{\partial q_2}, \dots$,
■ $\frac{\partial U}{\partial q_k}$ sont toutes nulles sans que U (funzione delle forze) soit maximum, « la position d'équilibre correspondante est instable. M. Siacci nous a in- »
« formé récemment qu'il était arrivé à une démonstration rigoureuse de cette »
« proposition ». Dopo quest'annuncio (dettato evidentemente da un pensiero, di cui debbo esser grato al sig. Appell) mi è impossibile tacere, che essendo ritornato in questi giorni su quella dimostrazione, che del resto non ho mai pubblicata, l'ho trovata non solo non rigorosa, ma assolutamente erronea, perchè fondata sopra una proposizione non vera.

Importa notare questa proposizione, in quanto che essa è contenuta nella *Mécanique Analytique*, e vi è data, anzi, come un principio di Statica. Essa è la seguente: « de toutes les situations que prend successivement le système, celle où il a la plus grande ou la plus petite force vive est aussi celle où il le faudrait placer d'abord pour qu'il restât en équilibre » ⁽¹⁾. Ora questa proposizione, presentata fin dal 1748 dal Marchese di Courtivron all'*Académie des Sciences* come un nuovo principio di Statica, e come tale accolta da Lagrange in due edizioni del suo capolavoro, e nelle altre due lasciata pas-

⁽¹⁾ *Mécanique Analytique*. Première partie, section III, art. 22. (Quatrième édition, tome I^{er}, pag. 70).

sare pacificamente da critici ⁽¹⁾ sagacissimi come il Bertrand e il Darboux, non solo è falsa, ma potrebbe anche dirsi evidentemente falsa, in quanto che la smentiscono i moti più chiari e più comuni, come il moto ellittico dei pianeti, il moto del pendolo conico o piano, il moto dei proiettili....

È vera invece la proposizione inversa, cioè: *Se il sistema passa per una posizione, ove potrebbe stare in equilibrio, ivi la forza viva è massima, o minima, o massima-minima.* È questa la proposizione in realtà dimostrata da Lagrange.

Meccanica. — *Sul moto di un corpo rigido intorno ad un punto fisso.* Nota di T. LEVI-CIVITA, presentata dal Socio BELTRAMI.

Il lettore voglia riferirsi ad una Nota apparsa non è guari in questi Rendiconti col medesimo titolo, qui sopra indicato ⁽²⁾.

4. Le considerazioni gruppalì si possono usufruire con vantaggio nel ricercare se esistono funzioni delle forze V , per cui si abbiano, oltre all'integrale delle forze vive, due altri integrali lineari delle equazioni del moto e per cui quindi la integrazione si riduca alle quadrature.

Se una equazione $L = \text{cost}$, il cui primo membro L sia lineare (nel qual caso, come è facile stabilire, si può addirittura assumere omogeneo ⁽³⁾) nelle velocità, si suppone integrale pel moto del corpo, quando agiscono forze, essa riesce integrale anche in assenza di forze; dunque L , espresso per le p , è necessariamente una combinazione lineare a coefficienti costanti di $Z_1 f, Z_2 f, Z_3 f$: Una combinazione $Y f$ siffatta sarà poi integrale, allora ⁽⁴⁾ e solo allora che $YV = 0$. Perchè esistano ad un tempo due integrali lineari indipendenti $L_1 = \text{cost}$, $L_2 = \text{cost}$, occorre adunque che il potenziale V delle forze attive soddisfaccia simultaneamente a due equazioni indipendenti:

$$\begin{aligned} Y_1 V &= g_{11} Z_1 V + g_{12} Z_2 V + g_{13} Z_3 V = 0 \\ Y_2 V &= g_{21} Z_1 V + g_{22} Z_2 V + g_{23} Z_3 V = 0, \end{aligned}$$

i coefficienti numerici g , potendo essere scelti in modo arbitrario. Affinchè due equazioni indipendenti $Y_1 V = 0$ e $Y_2 V = 0$ abbiano una soluzione comune (diversa da $V = \text{cost}$) è necessario e basta che il sistema $Y_1 f = 0$, $Y_2 f = 0$ sia completo, cioè che $(Y_1 Y_2) f$ sia una combinazione lineare, e, in causa delle (5), a coefficienti costanti, di $Y_1 f, Y_2 f$. Ne viene che $Y_1 f, Y_2 f$ determinano un sottogruppo a due parametri di G_3 come reciprocamente ad ogni sottogruppo ∞^2 di G_3 corrisponde un potenziale dotato della voluta pro-

⁽¹⁾ « Cette critique minutieuse qui porte parfois sur le sens d'un mot... » (Bertrand, *Avertissement de la troisième édition*).

⁽²⁾ V. questi Rendiconti, p. 3.

⁽³⁾ Cfr. la Nota citata: *Sugli integrali algebrici*, ecc.

⁽⁴⁾ Infatti la condizione affinchè $L = \text{cost}$ sia integrale, quando agiscono le forze derivanti dal potenziale V , è che le due funzioni $T - V, L$ sieno in involuzione; ora $(T - V, L) = 0$, si scinde precisamente in $(T, L) = 0, (L, V) = 0$.

prietà. Ora esistono in fatto sottogruppi a due parametri del gruppo G_3 , disgraziatamente però soltanto immaginari e sarebbe facile riconoscere che tali sono altresì le V corrispondenti. Senza soffermarci su ciò, diamo un esempio di funzione potenziale (immaginaria), per cui le equazioni del moto si possono integrare mediante quadrature; la cosa non ha manifestamente alcun significato meccanico, ma presenta, se non erro, un certo interesse analitico, poichè non so che sia mai stata osservata la possibilità di integrare mediante quadrature le equazioni corrispondenti al moto di un corpo rigido, quando le tre costanti A, B, C sono fra loro distinte e i secondi membri (forze nel caso reale) non sono tutti nulli.

Come sottogruppo ∞^2 di G_3 si può assumere:

$$\boxed{Z_1 f + i Z_2 f, Z_3 f},$$

poichè:

$$\{ (Z_1 + i Z_2) Z_3 \} f = (Z_1 Z_3) f + i (Z_2 Z_3) f = Z_2 f - i Z_1 f = -i (Z_1 f + i Z_2 f).$$

Il sistema, che determina V , è:

$$\begin{cases} Z_1 V + i Z_2 V = 0 \\ Z_3 V = 0, \end{cases}$$

ossia in coordinate euleriane (veggansi le (4')):

$$\begin{cases} \left(-\operatorname{sen} \vartheta \frac{\partial V}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta}{\operatorname{sen} \vartheta} \frac{\partial V}{\partial f} - \cos \vartheta \frac{\cos \vartheta}{\operatorname{sen} \vartheta} \frac{\partial V}{\partial \varphi} \right) + i \left(\cos \vartheta \frac{\partial V}{\partial \vartheta} - \frac{\operatorname{sen} \vartheta}{\operatorname{sen} \vartheta} \frac{\partial V}{\partial f} - \frac{\operatorname{sen} \vartheta \cos \vartheta}{\operatorname{sen} \vartheta} \frac{\partial V}{\partial \varphi} \right) = 0 \\ \frac{\partial V}{\partial \varphi} = 0 \end{cases}$$

La prima di queste equazioni, ridotta a mezzo della seconda, diviene:

$$e^{i\varphi} \left\{ i \frac{\partial V}{\partial \vartheta} - \frac{1}{\operatorname{sen} \vartheta} \frac{\partial V}{\partial f} \right\} = 0,$$

donde, integrando: $V = F_1 (if + \log \operatorname{tg} \frac{1}{2} \vartheta)$, che può anche essere scritta:

$$V = F_2 (e^{if + \log \operatorname{tg} \frac{1}{2} \vartheta}) = F_2 \left(\frac{\operatorname{sen} \vartheta \cos f + i \operatorname{sen} \vartheta \operatorname{sen} f}{1 + \cos \vartheta} \right),$$

F_2 essendo, come F_1 , simbolo di funzione arbitraria.

Formiamo le equazioni differenziali, che, corrispondentemente alla funzione V , riescono integrabili per quadrature. Le equazioni del moto sono, come si sa:

$$(7) \quad \begin{cases} A \frac{dp}{dt} = (B - C) q r + M_x \\ B \frac{dq}{dt} = (C - A) r p + M_y \\ C \frac{dr}{dt} = (A - B) p q + M_z \end{cases}$$

dove M_x, M_y, M_z rappresentano le componenti della coppia attiva e si intendono in generale, come pure p, q, r , espressi mediante le coordinate lagrangiane del sistema. Riferendoci alle variabili ϑ, f, φ , si ha:

$$\begin{aligned} p &= \sin f \vartheta' + \sin \vartheta \cos f \varphi' \\ q &= -\cos f \vartheta' + \sin \vartheta \sin f \varphi' \\ r &= \cos \vartheta \varphi' - f' \end{aligned}$$

e i valori di M_x, M_y, M_z , che corrispondono ad una data funzione potenziale $V(\vartheta, f, \varphi)$, si possono determinare, eguagliando le due espressioni del lavoro elementare, compiuto dal corpo rigido, δV e $(pM_x + qM_y + rM_z)dt$.

Supponendo che V sia la nostra funzione $F_2 \left(\frac{\sin \vartheta \cos f + i \sin \vartheta \sin f}{1 + \cos \vartheta} \right)$, si trova, dopo facili riduzioni:

$$M_x = i \frac{\sin \vartheta \cos f + i \sin \vartheta \sin f}{1 + \cos \vartheta} \cdot \frac{\cos f \cos \vartheta - i \sin f}{\sin \vartheta} \cdot F_2'$$

$$M_y = - \frac{\sin \vartheta \cos f + i \sin \vartheta \sin f}{1 + \cos \vartheta} \cdot \frac{\cos f - i \sin f \cos \vartheta}{\sin \vartheta} \cdot F_2'$$

$$M_z = -i \frac{\sin \vartheta \cos f + i \sin \vartheta \sin f}{1 + \cos \vartheta} \cdot F_2' ,$$

F_2' designando la derivata di F_2 rispetto al suo argomento; siccome $\frac{\sin \vartheta \cos f + i \sin \vartheta \sin f}{1 + \cos \vartheta} \cdot F_2'$ può anch'essa ritenersi una funzione arbi-

traria di $\frac{\sin \vartheta \cos f + i \sin \vartheta \sin f}{1 + \cos \vartheta}$ così potremo porre più semplicemente:

$$\frac{\sin \vartheta \cos f + i \sin \vartheta \sin f}{1 + \cos \vartheta} F_2' = F \left(\frac{\sin \vartheta \cos f + i \sin \vartheta \sin f}{1 + \cos \vartheta} \right).$$

Alle equazioni (7) è ora possibile attribuire una forma, che ricorda quella del moto di un corpo pesante: Introducendo i coseni di direzione $\gamma_1 = \sin \vartheta \cos f$, $\gamma_2 = \sin \vartheta \sin f$, $\gamma_3 = \cos \vartheta$ dell'asse fisso delle z , le (7) divengono:

$$(7') \quad \begin{cases} A \frac{dp}{dt} = (B - C)qr + iF \left(\frac{\gamma_1 + i\gamma_2}{1 + \gamma_3} \right) \frac{\gamma_1\gamma_3 - i\gamma_2}{1 - \gamma_3^2} \\ B \frac{dq}{dt} = (C - A)rp - F \left(\frac{\gamma_1 + i\gamma_2}{1 + \gamma_3} \right) \frac{\gamma_1 - i\gamma_2\gamma_3}{1 - \gamma_3^2} \\ C \frac{dr}{dt} = (A - B)pq - iF \left(\frac{\gamma_1 + i\gamma_2}{1 + \gamma_3} \right) , \end{cases}$$

talchè, per l'integrazione, basta associare a quest'ultimo sistema le formule di Poisson, relative ai tre coseni $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$. La medesima circostanza si presenta appunto nel caso della gravità, ma le (7') sono di più, qualunque sia la forma della funzione F , integrabili per quadrature, mentre, pel corpo pe-

sante, quando, come ora si suppone, $A \geq B \geq C$, il problema del moto è ridicibile alle quadrature solo allora che il centro di gravità cade nel punto fisso.

Si ha una riprova della esistenza di due integrali lineari per le equazioni (7'), moltiplicandole ordinatamente per $\alpha_1 + i\beta_1$, $\alpha_2 + i\beta_2$, $\alpha_3 + i\beta_3$, ovvero per $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ e sommando: In entrambi i casi il coefficiente di F è identicamente nullo.

5. *Caso b).* Suppongasi ora $A = B$. La espressione (2) della forza viva T non muta, cangiando x_1 in x_2 (e quindi x'_1 in x'_2); essa ammette per conseguenza, oltre alle trasformazioni infinitesime Z_1f, Z_2f, Z_3f anche quelle, che da esse si ottengono collo scambio di x_1, p_1 in x_2, p_2 . Così operando, Z_1f e Z_2f si permutano tra loro, ma Z_3f diviene Z'_3f ; abbiamo dunque in questo caso, oltre agli integrali (4), anche $Z'_3f = \text{cost}$, che, in virtù delle (3), assume il solito aspetto $r = \text{cost}$. Siccome poi (Tedone, loc. cit.) non vi è alcun altro integrale lineare indipendente dai quattro accennati, così T ammette le sole trasformazioni infinitesime Z_1f, Z_2f, Z_3f, Z'_3f , che debbono perciò costituire un gruppo G_4 a quattro parametri: Le (5) e (6) ce ne danno conferma. Rispetto alla struttura di questo gruppo, si vede subito, confrontando col gruppo proiettivo $G_6 (Z_1f, Z_2f, Z_3f; Z'_1f, Z'_2f, Z'_3f)$ della sfera immaginaria: $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + 1 = 0$, che G_4 vi è contenuto, mentre contiene come sottogruppo *invariante* (in causa delle (6)) il $G_3 (Z_1f, Z_2f, Z_3f)$ corrispondente all'ipotesi generale $A \geq B \geq C$. Sotto l'aspetto geometrico il G_4 può ritenersi individuato dalla condizione di trasformare in sè la quadrica $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + 1 = 0$, lasciando ferme due generatrici della serie Γ (a differenza del G_3 , che ne lascia ferme tre e quindi tutte).

Ogni sottogruppo ∞^2 di G_4 , come si desume dalle considerazioni della Nota precedente, determina un caso di integrabilità delle equazioni differenziali del movimento; per G_3 si avevano soltanto dei sottogruppi e quindi dei potenziali immaginari, qui ne troviamo anche di reali, tutti però, come ora verificheremo, sostanzialmente conosciuti.

È manifesto dapprima, in virtù delle (6), che le due trasformazioni infinitesime:

$$c_1 Z_1f + c_2 Z_2f + c_3 Z_3f, \quad Z'_3f$$

costituiscono, per qualunque valore delle costanti c_1, c_2, c_3 , un sottogruppo di G_4 , talchè ogni integrale V del sistema completo:

$$(8) \quad \begin{cases} c_1 Z_1V + c_2 Z_2V + c_3 Z_3V = 0 \\ Z'_3V = 0 \end{cases}$$

assunto a funzione delle forze, conduce per un corpo di rivoluzione (o più generalmente di cui l'ellissoide di inerzia relativo al punto fisso sia di rivoluzione) a equazioni del moto integrabili per quadrature. Sarebbe poi facile riconoscere che i potenziali *reali* V , corrispondenti a sottogruppi ∞^2 di G_4 , sono tutti contenuti nella formula (8).

Quanto alla forma di essi, avremo in coordinate euleriane, a tenore delle (3'):

$$Z'_3 V = - \frac{\partial V}{\partial f} = 0,$$

dopo di che la prima equazione (8) ci dà:

$$(-c_1 \sin \varphi + c_2 \cos \varphi) \frac{\partial V}{\partial \vartheta} + \left(-c_1 \cos \varphi \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} - c_2 \sin \varphi \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} + c_3 \right) \frac{\partial V}{\partial \varphi} = 0,$$

il cui integrale generale è:

$$V = F_1 (c_1 \sin \vartheta \cos \varphi + c_2 \sin \vartheta \sin \varphi + c_3 \cos \vartheta),$$

con F_1 funzione arbitraria.

Se si osserva che l'argomento $c_1 \sin \vartheta \cos \varphi + c_2 \sin \vartheta \sin \varphi + c_3 \cos \vartheta$ può interpretarsi come la componente, secondo l'asse mobile delle z di un vettore costante in grandezza e direzione, si è indotti a immaginare l'asse fisso delle ζ parallelo a quel vettore, ciò che riduce l'espressione di V a $F_1 (c_3 \cos \vartheta) = F(\cos \vartheta)$, forma di potenziale ben nota, che conviene in particolare al caso di un corpo pesante, il cui centro di gravità sia situato sull'asse di rotazione dell'ellissoide di inerzia, relativo al punto fisso.

6. *Caso c).* Quando i tre momenti di inerzia sono tutti eguali, si possono scambiare le coordinate x_1, x_2, x_3 senza che il valore (2) di T rimanga alterato; ne deduciamo che, insieme a $Z_1 f, Z_2 f, Z_3 f, T$ ammette le trasformazioni infinitesime $Z'_1 f, Z'_2 f, Z'_3 f$ e per conseguenza il gruppo G_6 da esse complessivamente costituito; ma un gruppo siffatto è (anche nel campo reale) simile a quello dei movimenti in geometria ellittica ⁽¹⁾, si può dunque *a priori* asserire che la varietà Φ di elemento lineare $ds = \sqrt{2T} dt^2$ è a curvatura costante positiva. Del resto, a conferma di ciò, è facile attribuire al ds di Φ la forma canonica ⁽²⁾ degli spazi a curvatura costante positiva.

Si ha infatti dalla (2) per $A = B = C$:

$$\begin{aligned} 2T &= \frac{4A}{\sigma^4} \{ (x'_1 + x_3 x'_2 - x_2 x'_3)^2 + (x'_2 + x_1 x'_3 - x_3 x'_1)^2 + (x'_3 + x_2 x'_1 - x_1 x'_2)^2 \} = \\ \frac{4A}{\sigma^4} \{ (1 + x_2^2 + x_3^2) x_1'^2 + (1 + x_3^2 + x_2^2) x_2'^2 + (1 + x_1^2 + x_2^2) x_3'^2 - 2x_2 x_3 x'_2 x'_3 - 2x_3 x_1 x'_3 x'_1 - 2x_1 x_2 x'_1 x'_2 \} = \\ \frac{4A}{\sigma^4} \{ (\sigma^2 - x_1^2) x_1'^2 + (\sigma^2 - x_2^2) x_2'^2 + (\sigma^2 - x_3^2) x_3'^2 - 2x_2 x_3 x'_2 x'_3 - 2x_3 x_1 x'_3 x'_1 - 2x_1 x_2 x'_1 x'_2 \} = \\ \frac{4A}{\sigma^2} \{ x_1'^2 + x_2'^2 + x_3'^2 - \sigma'^2 \}, \end{aligned}$$

come volevasi dimostrare.

⁽¹⁾ Lie, ibidem, B. III, pag. 479, si cfr. anche la recente Memoria del prof. Bianchi *Sulle superficie a curvatura nulla in geometria ellittica*, Ann. di Mat., anno presente.

⁽²⁾ Beltrami, *Teoria fondamentale degli spazi di curvatura costante*, Ann. di Mat., T. 2, 1869, pag. 253.

Le conseguenze dinamiche di questa osservazione sono immediate. È noto infatti che le equazioni del moto:

$$(9) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial x_i'} = \frac{\partial T}{\partial x_i} + X_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

(dove X_i rappresenta la componente della forza secondo la coordinata lagrangiana x_i) di un sistema, alla cui forza viva T corrisponda una varietà di curvatura costante, ammettono le stesse traiettorie del sistema:

$$(10) \quad x_i'' = \frac{X_i}{\sigma^4}, \quad (i = 1, 2, 3)$$

il quale determina nello spazio ordinario il moto di un punto materiale, sollecitato da forze, che hanno secondo gli assi x_1, x_2, x_3 le componenti: $\frac{X_1}{\sigma^4}, \frac{X_2}{\sigma^4}, \frac{X_3}{\sigma^4}$ (1). Di più i due sistemi (9) e (10) sono tra loro equivalenti a meno di quadrature (2). Ne viene che ad ogni caso di integrabilità delle equazioni del moto di un punto materiale nello spazio ordinario, corrisponde un caso di integrabilità per quadrature delle equazioni del moto di un corpo rigido intorno ad un punto fisso, per cui siano eguali i tre momenti di inerzia.

In particolare ai casi integrabili del moto di un punto materiale sopra una superficie, corrispondono esempi pure integrabili di moti di un corpo rigido con due gradi di libertà, i quali si possono sempre supporre determinati, imponendo ad un punto del corpo la condizione di strisciare senza attrito sopra una superficie e quindi sopra una curva sferica di essa.

Fisica. — *Determinazione sperimentale della direzione di un campo magnetico uniforme dall'orientazione del magnetismo da esso indotto.* Nota del dott. G. FOLGHERAITER, presentata dal Socio BLASERNA.

Dopo di essermi accertato che l'orientazione del magnetismo nei vasi antichi di argilla cotta (3) non ha variato dall'epoca della loro fabbricazione fino al presente, devo esaminare il 2° problema, con quale esattezza cioè si arriva a stabilire, qual'era l'inclinazione magnetica in quell'epoca basandosi sull'orientazione del magnetismo indotto, che noi riscontriamo in essi (ammessa naturalmente conosciuta la loro posizione durante la cottura).

(1) Veggasi per esempio la Nota del sig. G. Picciati: *Sulla trasformazione delle equazioni della dinamica in alcuni casi particolari*, Atti dell'Ist. Veneto, 1896.

(2) Cfr. la mia Memoria *Sulle trasformazioni delle equazioni dinamiche*, Annali di Matematica, 1896.

(3) Vedi questi Rendiconti, vol. V, 2° sem., 1896, pag. 66.

Il nodo della questione sta tutto nel fatto, che non c'è un metodo, col quale si possa determinare con esattezza la distribuzione del magnetismo libero nei vari punti di un oggetto, e quindi non è possibile nè conoscere la vera orientazione del magnetismo indotto, nè calcolare di quanto l'orientazione apparente, come risulta dalle misure, sia angolarmente spostata rispetto alla vera. Questa difficoltà non può essere altrimenti levata, che col fare delle misure su oggetti da noi magnetizzati in un campo magnetico di cui conosciamo la direzione, e col calcolare le differenze tra questa direzione a noi già nota e quella apparente del magnetismo indotto. Allora soltanto al valore dell'inclinazione dell'asse magnetico, che noi calcoliamo nei vasi antichi, possiamo apportare la dovuta correzione, ed avremo un mezzo per stabilire la direzione del campo magnetico terrestre, che li ha magnetizzati.

Per mettermi in condizioni il più che era possibile analoghe a quelle in cui si trovavano i vasi antichi, su cui doveva fare le mie ricerche, e per poter conoscere a quale forma e dimensione aveva da dare la preferenza nella scelta di essi, ho preso dell'argilla, colla quale ho fatto parecchi oggetti simmetrici attorno ad un asse come cilindri, coni tronchi, doppi coni, ecc., di varie dimensioni, i quali furono cotti in apposito forno, tenuti ora in posizione verticale, ora in altre determinate orientazioni. Poi esaminata la distribuzione del loro magnetismo libero ho dedotto l'inclinazione del loro asse magnetico. Le differenze tra il valore di questa e la direzione del campo magnetico terrestre, sono appunto le correzioni che si devono apportare nei vari casi alla prima quantità per dedurre il valore della seconda. È naturale, che le conseguenze che si ricavano dallo studio degli oggetti da me fabbricati, sono perfettamente applicabili anche ai vasi antichi, che sono costituiti della stessa sostanza, e che sono divenuti calamite sotto l'azione della stessa forza magnetizzante.

Cercherò ora di dare un breve cenno sul modo di preparare e cuocere gli oggetti e di studiare la distribuzione del loro magnetismo libero per dedurre la direzione del loro asse magnetico.

Preparazione degli oggetti. Ho fabbricato con argilla degli oggetti, che come si è detto sopra, avevano la forma cilindrica o conica: per rendere più facile l'operazione e nel medesimo tempo per avere un determinato numero di oggetti della stessa grandezza, ho fatto uso di piccoli modelli, sui quali tali oggetti venivano foggiate. Questi si lasciavano asciugare per circa una settimana, poi venivano ripassati con una raspa per correggere le irregolarità e dissimetrie, ed in fine per mezzo della carta vetrata erano ripuliti e lisciati. Con speciale cura cercava anche di rendere le due basi piane e perpendicolari all'asse di simmetria: così, determinata l'inclinazione, che nei vari casi stimava opportuno dare al portaoggetti entro il forno, era pure nota l'inclinazione degli oggetti collocativi sopra.

Tracciava in fine con una punta di acciaio due diametri tra loro paralleli, uno per ciascuna base. Il piano da essi determinato, che per brevità chiamerò la *sezione normale*, aveva lo scopo di fissare la orientazione dell'oggetto durante la cottura, e per non creare delle confusioni, cercai sempre di disporre la sezione normale nel piano del meridiano magnetico.

Cottura degli oggetti. Era a mia disposizione un forno Perrot, che il prof. Blaserna aveva fatto costruire appositamente per queste mie ricerche⁽¹⁾. La capacità interna utile era circa 6 decimetri cubi corrispondente ad un cilindro cavo di 20 cm. di altezza per 20 di diametro interno. Tutta l'armatura metallica del forno era di rame, la lampada di bronzo, il tubo di uscita dei prodotti della combustione in parte di rame, in parte di zinco: era stato cioè provveduto, che fosse allontanato il ferro o qualunque altra sostanza magnetica, che potesse produrre una variazione nel campo magnetico terrestre.

Il forno fu collocato su apposito piedistallo in muratura nel mezzo di una vasta camera al pianterreno del R. Istituto fisico di Roma. Il pavimento di questa rimane sopra una volta reale massiccia, priva affatto di travi di ferro, e così pure il soffitto è a volta reale senza ferro. Però può nascere il dubbio, del resto ben fondato, che il magnetismo del materiale da costruzione adoperato tanto nelle pareti come nel pavimento e soffitto della stanza possa influire sulla direzione e forza del campo magnetico terrestre: per accertare il valore della perturbazione prodotta da tutte quelle masse magnetiche orientate in tutti i modi possibili, feci una misura relativa dell'intensità magnetica collocando l'intensimetro ad oscillazione proprio sul forno e confrontando il valore ottenuto con quello, che ottenni alla Farnesina collo stesso istrumento pochi giorni prima e dopo: il rapporto delle due intensità, messo eguale ad uno il valore alla Farnesina è 0,9902. Di più il prof. L. Palazzo mi ha gentilmente determinato per mezzo d'un inclinometro esatto a 2', appartenente all'Ufficio centrale di meteorologia e geodinamica, l'inclinazione magnetica proprio nel posto ove prima era stato collocato il forno. Il valore di quest'elemento è 57° 40'.

Della declinazione magnetica non mi occupai, e del resto è chiaro, che l'unico elemento, del quale devo conoscere con una certa precisione il valore, è l'inclinazione; solo ebbi cura di collocare gli oggetti colla loro sezione normale sempre nello stesso piano verticale determinato dalla direzione dell'ago di una bussola sensibile al $\frac{1}{2}$ grado, che veniva posta sopra il forno.

⁽¹⁾ Devo ringraziare vivamente il prof. Blaserna per le grandi premure avute a mio riguardo, sia nel mettere a mia disposizione tutto il materiale, che mi ha servito per le ricerche fatte nei musei etruschi di Roma ed Orvieto, sia per gli utilissimi consigli datimi per portare a compimento questo lavoro.

Nell'interno del forno venne collocato il portaoggetti costituito da un disco di argilla refrattaria bucherellato e reso, mediante arrotamento, a superfici sensibilmente piane. La superficie superiore venne disposta in piano orizzontale spostando opportunamente i piedi di sostegno del forno. In tal modo era sicuro, che gli oggetti, che vi collocava sopra, avevano il loro asse sensibilmente verticale, ma non ho mai mancato di assicurarmi di ciò mediante una livelletta, che disponeva sulla loro base superiore. Quando per lo scopo delle mie ricerche era necessario disporre gli oggetti inclinati di un certo angolo, collocava al di sopra del portaoggetti un secondo disco, che era tenuto nell'inclinazione voluta per mezzo di pezzi di argilla già cotta. L'inclinazione veniva misurata mediante un regolo angolare ad apertura variabile, di cui un lato era disposto sopra il disco in direzione normale allo spigolo dell'angolo diedro da esso formato col portaoggetti orizzontale, e l'altro lato portava un livello.

Stabilite così le cose, chiudeva il forno ed accendeva il gas: dapprima per alcune ore il riscaldamento era fatto molto lentamente con una fiamma poco calda e con tiraggio molto piccolo, poi successivamente veniva aumentato il tiraggio, e lasciava che al gas prima di accendersi si mescolasse dell'aria. Solo dopo circa sei ore gli oggetti arrivavano alla temperatura corrispondente al color rosso ciliegio incipiente (circa 800°), ed a tale temperatura a press' a poco costante erano lasciati per circa 30 ore. Veniva in seguito diminuito un po' per volta il tiraggio, e quando gli oggetti erano ben coperti dal nero fumo depositato dalla fiamma luminosa, questa si spegneva, e si lasciava che essi si raffreddassero lentamente entro il forno. In tal modo una cottura fino al completo raffreddamento durava circa 48 ore. Aperto il forno aveva cura di segnare sopra ciascun oggetto alla parte superiore diretta verso nord la lettera *n*, per conoscere in quale posizione era stato cotto.

Distribuzione del magnetismo libero nei vari punti di un corpo. Ho scelto per tale ricerca il metodo delle deflessioni (est-ovest) che è molto spedito, nel caso mio il più sensibile, e che presenta su altri metodi il vantaggio, che non esiste induzione reciproca tra l'ago ed il corpo da studiare. E bensì vero, che con esso non si misura l'azione del magnetismo libero, che esiste in ogni singolo punto, ma l'effetto di tutti i punti del corpo magnetizzato, perchè questi in grado diverso secondo la loro distanza e posizione rispetto all'ago dell'intensimetro aggiungono la propria azione a quella del punto più avvicinato⁽¹⁾; ma è appunto perchè non è possibile determinare la vera distribuzione del magnetismo libero nei singoli punti, che hanno ragione di essere queste mie ricerche.

(¹) Si comprende bene, come sia impossibile isolare l'azione di un punto, perchè anche se esso fosse staccato dal resto della massa costituente la calamita, agirebbe sempre come una calamita perfetta, e la misura darebbe una quantità di magnetismo eguale a zero.

Le misure furono condotte sempre col seguente processo: era a mia disposizione un piccolo ago magnetico di forma anulare liberamente sospeso ad un filo di seta finissimo e senza torsione, e che portava nel suo mezzo uno specchietto a disco. Esso era racchiuso in una custodia metallica a forma cilindrica, sormontata da un tubo di vetro entro il quale stava il filo di sospensione, e terminata alle due basi con due vetri a superfici piane e parallele. Tale custodia era orientata in modo da potere leggere coll'aiuto di cannocchiale e scala, la posizione dell'ago (i cui poli si trovavano all'estremo del diametro orizzontale).

Sopra uno dei dischetti di vetro (su quello che non mi serviva per la lettura delle deviazioni dell'ago) fissai con gomma un cartoncino, sul quale era tracciato un cerchio diviso in 12 parti eguali, e disposto in modo, che uno dei punti della divisione coincidesse col centro dell'ago, e il diametro corrispondente fosse verticale. Di fronte alla divisione venne collocata una cassetta di legno a sezione quadrata, riempita di segatura e solidamente fissata sopra un montante: una delle pareti era disposta parallelamente al piano del meridiano magnetico, e sul suo margine era stata praticata una scannellatura a forma di segmento circolare in esatta corrispondenza colla parte inferiore del cerchio tracciato sul cartoncino. La scannellatura era limitata dalla parte esterna da una lastrina di ottone sottile e piana, colla quale si faceva combaciare l'estremità degli oggetti allo scopo di rendere fissa e costante la loro distanza dall'ago nelle varie orientazioni, in cui erano collocati per le misure.

Per studiare la distribuzione del magnetismo in un oggetto, si appiccicavano a questo, mediante gomma, dei sottilissimi indici di carta nei quattro punti della sezione normale; poi, dopo avere al cannocchiale osservato la posizione di riposo dell'ago, si disponeva l'oggetto coll'asse perpendicolare al piano del meridiano magnetico ed in modo, che una delle sue basi riposasse entro la scannellatura, e venisse a toccare la lastrina di ottone. Si girava in seguito, fino a che la sezione normale era verticale, e quindi i due indici si trovavano sul diametro verticale del cerchio diviso.

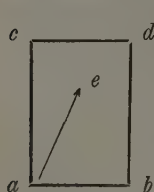
Dopo avere letto la deviazione subita dall'ago per la presenza dell'oggetto, veniva questo girato di 30° da sinistra verso destra: avevo cura che esso rimanesse in contatto colla lastrina di ottone, e che la direzione del suo asse si conservasse normale al piano del meridiano magnetico. Notava nuovamente la deviazione dell'ago, e così di seguito fino a che era compiuta la rotazione. Presentava quindi all'ago l'altra base, e ripeteva lo stesso procedimento: solo l'oggetto veniva questa volta girato da destra verso sinistra.

È bene che io avverta pure, che le misure venivano per lo più fatte nelle prime ore dopo il mezzogiorno, nel periodo di tempo quindi in cui le variazioni della declinazione sono assai piccole; ma ad onta di ciò non ho mai trascurato di correggere le deviazioni ottenute per la quantità, di cui

aveva nel breve periodo variato la posizione di riposo dell'ago, posizione che veniva continuamente controllata.

Modo di calcolare. Le misure ora descritte non danno, come si sa, la vera distribuzione del magnetismo negli oggetti, nè è possibile da esse lo stabilire l'orientazione del magnetismo indotto; ma anche se si vuole risolvere questo problema approssimativamente, bisogna ricorrere a delle ipotesi per semplificare l'argomento. A me sembra, che l'ipotesi più attendibile e nel medesimo tempo molto semplice sia quella di ammettere negli oggetti due calamitazioni sovrapposte, una prodotta dalla componente orizzontale del magnetismo terrestre, l'altra dalla componente verticale. A questa semplificazione è necessario aggiungere ancora, che le azioni dei singoli punti dell'oggetto siano ridotte ad un numero piccolo nel modo analogo a quanto si suppone nella teoria elementare del magnetismo, in cui tutte le forze s'immaginano riunite nei due poli.

Questa ipotesi corrisponde in certo modo alla distribuzione del magnetismo, che si trova negli oggetti, sottoposti ad esame. Sia ad esempio dato un cilindro d'argilla e supponiamo, che sia stato cotto tenuto in posizione verticale; la figura rappresenti la sezione normale e sia il lato ac



rivolto verso nord. È naturale allora, che se la forza magnetica terrestre ha agito nella direzione ae , l'oggetto avrà acquistato alla superficie inferiore una polarità nord ed alla superficie superiore una polarità sud. Ma nei diversi punti delle due basi l'intensità magnetica non è eguale: sperimentalmente si trova, che nel punto a si ha un massimo nord, in b un minimo nord, e così analogamente in c un minimo sud ed in d un massimo sud. Si può quindi sopporre, che tutta l'azione magnetica proceda dai quattro punti della sezione normale, come se fossero quattro poli, e che i due massimi rappresentino la sovrapposizione di due magnetismi omonimi ed i due minimi la sovrapposizione di magnetismi opposti. Se chiamiamo allora h la componente orizzontale del magnetismo indotto e v la componente verticale, e supponiamo per un momento, che la deviazione prodotta sull'ago calamitato, sia dovuta unicamente al magnetismo libero proprio del punto più avvicinato, e che perciò non abbiano sull'ago influenza alcuna gli altri tre punti, avremo che l'intensità magnetica è data

in	a	da	$+h + v$
"	b	"	$-h + v$
"	c	"	$+h - v$
"	d	"	$-h - v$

e quindi h è uguale alla semidifferenza algebrica delle intensità ottenute in a e b oppure di quelle in c e d ; il valore della componente verticale v è

eguale alla semidifferenza algebrica delle intensità magnetiche avute in a e c e oppure in d e b .

Ma la nostra supposizione non è esatta, perchè la deviazione dell'ago è dovuta realmente all'azione complessiva del magnetismo libero di tutti i punti, che agiranno con intensità diversa secondo la loro distanza e posizione rispetto all'ago durante le misure. Il calcolo quindi delle due componenti come è stato ora esposto, non ne dà i veri valori.

In prima e larga approssimazione in base all'ipotesi, che il magnetismo del cilindro sia riunito dove si hanno i valori massimi e minimi, si può sottrarre all'azione totale del cilindro, quando è avvicinato all'ago uno dei quattro punti, quella degli altri tre. Allora se si chiama φ la forza misurata, quando all'ago è avvicinato un punto di massima intensità (per es. a), e φ' la forza quando invece è avvicinato un punto di minima intensità (per es. b) avremo

$$\begin{aligned}\varphi &= K(h+v) - K_1(h-v) + K_2(h-v) - K_3(h+v) \\ \varphi' &= -K(h-v) + K_1(h+v) - K_2(h+v) + K_3(h-v)\end{aligned}$$

dove K , K_1 , K_2 , K_3 sono delle costanti numeriche ⁽¹⁾, che dipendono dalle dimensioni dell'ago e dalla sua distanza e posizione rispetto ai quattro punti a , b , c , d .

Se dalle due equazioni si ricava il valore di $\frac{v}{h}$ e se per brevità si mette:

$$\begin{aligned}K - K_1 + K_2 - K_3 &= A \\ K + K_1 - K_2 - K_3 &= A_1\end{aligned}$$

si ottiene

$$(1) \quad \frac{v}{h} = \frac{A}{A_1} \cdot \frac{\varphi + \varphi'}{\varphi - \varphi'}$$

L'inclinazione del magnetismo indotto tanto negli oggetti da me fabbricati come nei vasi etruschi, fu calcolata sempre in due modi diversi: una volta in base ai lavori di φ e φ' supponendo cioè, che le varie parti del-

(1) Se si tiene conto, che dallo stesso metodo di misura risulta, che i 4 punti a , b , c , d , rimangono in un piano verticale che passa per la linea neutra dell'ago, e che due di essi si trovano sulla normale che cade nel centro dell'ago, e due su di una retta ad essa parallela e distante la lunghezza del diametro del cilindro, e se si chiamano: R la distanza del centro dell'ago dal piano corrispondente alla semialtezza del cilindro, l la semilunghezza dell'ago (nel caso mio il raggio dell'anello), L la semilunghezza del cilindro e D il suo diametro, si ha

$$\begin{aligned}K &= \frac{R-L}{\{(R-L)^2 + l^2\}^{3/2}} & K_1 &= \frac{R-L}{\{(R-L)^2 + l^2 + D^2\}^{3/2}} \\ K_2 &= \frac{R+L}{\{(R+L)^2 + l^2\}^{3/2}} & K_3 &= \frac{R+L}{\{(R+L)^2 + l^2 + D^2\}^{3/2}}\end{aligned}$$

l'oggetto non abbiano influenza alcuna sulle misure, e che quindi il rapporto $\frac{A}{A_1} = 1$; la seconda volta supponendo tutto il magnetismo riunito nei quattro punti della sezione normale e sottraendo all'azione del punto più avvicinato quella degli altri tre punti: a tal uopo naturalmente ho calcolato caso per caso il valore di $\frac{A}{A_1}$. Per semplificare chiamerò l'inclinazione del magnetismo indotto ottenuta nel primo modo *inclinazione calcolata*, il valore ottenuto nel secondo modo *inclinazione ridotta*.

Nel calcolo di $\frac{v}{h}$ ho preso per valore di φ e φ' rispettivamente la media dei due massimi e dei due minimi.

Cause d'errore. Sul valore che si ottiene per l'inclinazione del magnetismo indotto influiscono molte cause di errore, che ora andrò esaminando e discutendo.

Gli errori di lettura sulla scala e quelli dovuti al modo di disporre l'oggetto rispetto all'ago sono in generale piccoli. Per disposizione dell'apparecchio un millimetro della scala mi rappresentava uno spostamento angolare di 1'; ora raramente la deviazione prodotta era minore di 10', e siccome poteva leggere il 0,1 di divisione, così la precisione era quasi sempre superiore al 0,01 del valore totale. Ho potuto verificare ciò anche ripetendo una serie di misure parecchie volte, avendo cura di allontanare ogni volta l'oggetto dall'ago e di riporlo nella stessa posizione.

Dall'insieme di molte misure fatte per conoscere quale errore si poteva commettere nel determinare l'inclinazione dell'asse geometrico dei vari oggetti collocati sul portaoggetti entro il forno, sono arrivato alla conclusione, che non si può assicurare un'esattezza superiore a $\pm 30'$. A prima vista tale errore sembra assai grande, ma devo richiamare l'attenzione, che all'errore che si commette nel determinare la posizione del portaoggetti, si aggiunge quello dovuto al fatto, che le basi dei vari oggetti difficilmente possono essere rese tra loro parallele e normali all'asse di simmetria. Un'altra causa d'incertezza sull'orientazione degli oggetti sta nella variazione di volume dell'argilla colla temperatura, e quindi nella variazione nell'inclinazione del portaoggetti, nel caso in cui per mezzo di piccoli cunei d'argilla è tenuto in posizione diversa dall'orizzontale. La grandezza dell'errore, che ne risulta, non l'ho potuto determinare.

L'errore che dipende dallo spostamento angolare della sezione normale dal meridiano magnetico è piccolo; nelle mie misure tale spostamento non ha certamente superato $\pm 30'$, e la differenza d'intensità che si ottiene in due punti della base, che distano di 1° è trascurabile nella maggior parte dei casi.

Una delle cause di errore più gravi è certamente la imperfetta simmetria degli oggetti attorno al loro asse di rotazione e il loro diverso spessore nei

vari punti, quando si tratti di oggetti vuoti. La dissimetria nuoce in doppio modo: 1° non viene compensata l'induzione reciproca fra ago calamitato e le diverse parti dell'oggetto; 2° nei vari punti lo spessore diverso produce l'effetto, come se vi esistessero calamite di maggiore o minore massa magnetica. Ora per quanta cura si ponga nel fare degli oggetti simmetrici, rimangono sempre delle irregolarità. È vero, che avrei potuto anche tornirli, ma dal fare ciò non solo mi dissuase la grande difficoltà di operare senza romperli, ma anche il pericolo, che durante la cottura per il diverso restringimento nei vari punti l'argilla non subisca deformazioni, che rendano inutili la fatica e la cura adoperate per la lavorazione al tornio. E poi essendo mio precipuo scopo il mettere i miei oggetti nelle condizioni più che era possibile simili a quelle dei vasi antichi, avrei esagerato in precauzione, se li avessi lavorati al tornio. È abbastanza grande il contrasto tra la regolarità apparente dei vasi, quando li osserviamo a distanza, e le irregolarità che essi mostrano, quando si esaminino da vicino attentamente.

Un'idea della grandezza dell'errore complessivo prodotto da tutte le cause enumerate e da altre cause a noi ignote può farsi, quando si studia la distribuzione del magnetismo in oggetti disposti durante la cottura col loro asse geometrico nella direzione del campo magnetico terrestre. In tale posizione, come vedremo, non ha più influenza alcuna sulla distribuzione del magnetismo la forma e dimensioni degli oggetti, ma solo le cause accennate.

In quanto riguarda il magnetismo temporaneo indotto dalla Terra è facile constatare, che la sua azione viene eliminata, quando per il calcolo delle componenti verticale ed orizzontale del magnetismo degli oggetti si prenda la media tanto dei due massimi che dei due minimi: e ciò per la disposizione stessa degli oggetti per la misura. E di fatto quando all'ago si presenta per esempio il massimo nord, esso viene aumentato dall'azione del magnetismo temporaneo: invece il massimo sud viene diminuito in eguale misura: la stessa cosa vale naturalmente anche per i due minimi.

Così pure non c'è da temere induzione reciproca tra ago ed oggetto, almeno nei quattro punti della sezione normale, quando l'oggetto è realmente simmetrico attorno al proprio asse. Negli altri punti un po' d'azione può aver luogo, ma questa non ha alcun effetto sui risultati perchè le corrispondenti misure servono più che altro ad assicurarci, che non esistono anomalie nella distribuzione del magnetismo libero.

In una prossima Nota verranno dati i risultati delle misure.

Fisica. — *Sulla conducibilità elettrica dei gas caldi.* ⁽¹⁾ Nota del dott. P. PETTINELLI e di G. B. MAROLLI, presentata dal Socio BLASERNA.

Numerosissime ricerche sulla conducibilità dei gas caldi sono state fatte dopo quelle note del Becquerel.

La maggior parte di queste riguardano fatti isolati più che uno studio sistematico della questione; notevoli sono gli studi sull'argomento dell'Elster e Geitel e specialmente del Blondlot, avendo quest'ultimo dimostrato che i gas scaldati ad alta temperatura, nel condurre la corrente non presentano indizi di polarizzazione e non seguono la legge d'Ohm ⁽²⁾.

In una Nota precedente abbiamo esposti alcuni fatti singolari osservati circa la dipendenza della conducibilità delle fiamme dalla natura degli elettrodi. In questa Nota ci proponiamo di esporre altri fatti osservati studiando la conducibilità elettrica dei gas caldi e delle fiamme.

I gas erano chiusi entro tubi di porcellana, di 2 cm. di diametro, lunghi 50 cm., la parte di mezzo dei quali veniva portata ad alte temperature entro uno speciale fornello a gas. Gli elettrodi eran fissati a due asticelle d'ottone che s'adattavano alle estremità del tubo mediante tappi di gomma a tenuta d'aria; i gas cimentati potevano esser rarefatti mediante un apposito tubicino in comunicazione con la macchina pneumatica. La temperatura del gas scaldato si misurava, mantenendo costante per un certo tempo il regime del fornello, poi togliendo via i tappi di gomma, e dentro il tubo nel posto degli elettrodi mettendo una spiralina di platino, della quale si misurava la resistenza elettrica. Conosciuta la resistenza della spirale a 10° e alla temperatura d'ebullizione dello zolfo (448°), si ammise che il coefficiente d'aumento della resistenza elettrica con la temperatura rimanesse costante fino a 1200°.

Per misurare l'intensità delle correnti che attraversavano i gas caldi, abbiamo adoperato un galvanometro Thomson di discreta sensibilità, ed un galvanometro col sistema magnetico sospeso immerso nell'acqua, assai sensibile e molto comodo perchè non sentiva gli urti trasmessi dal sostegno ⁽³⁾.

La pila adoperata era costituita da cento coppie zinco-rame grandi e accuratamente isolate con paraffina.

Più di duecento determinazioni ci hanno condotto ai seguenti risultati.

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Fisica del R.° Istituto Tecnico Bordini di Pavia.

(2) R. Blondlot, *Comptes Rendus*, 1° semestre, 1887.

(3) P. Pettinelli, *Sull'uso dei galvanometri col sistema sospeso immerso in un liquido*.

I. La conducibilità dei gas scaldati in tubo chiuso e delle fiamme è intimamente legata con la *porosità* dell'elettrodo negativo; rimanendo costanti le dimensioni e la distanza degli elettrodi, la natura e la temperatura del gas, e la f. e. della pila adoperata, la resistenza offerta alla corrente dal gas è minore quanto più è *poroso* l'elettrodo negativo, deducendo tale proprietà dall'attitudine di questo ad assorbire le sostanze gassose. Così, come abbiamo annunciato nella Nota precedente, il carbone di legna adoperato come elettrodo negativo, rende una fiamma centinaia di volte più conduttrice; e tanto più, quanto più è poroso il carbone adoperato. Alcuni ossidi metallici ed il palladio presentano un comportamento analogo; anzi, il modo di comportarsi di diverse sostanze che funzionassero da elettrodo negativo in una fiamma potrebbe servire di criterio per giudicare della loro porosità: così per esempio la fiamma di un bruciatore Bunsen è dieci volte meno conduttrice con l'elettrodo negativo costituito da porcellana smaltata scaldata al rosso, che adoperando per elettrodo negativo un filo di platino.

Con elettrodi della stessa sostanza la conducibilità è maggiore se l'elettrodo negativo è quello più esteso.

La conducibilità dei gas caldi è dunque unipolare; dipende dall'estensione e dalla porosità dell'elettrodo negativo soltanto; ma la differenza nella conducibilità dovuta alla diversa porosità dell'elettrodo negativo diminuisce rapidamente col diminuire della temperatura. Per esempio; se all'elettrodo negativo di ferro in una fiamma di un bruciatore Bunsen sostituiamo un elettrodo di carbone, la conducibilità della fiamma aumenta centinaia di volte, ma la stessa sostituzione operata in un tubo scaldato a 800 porta un aumento nella resistenza del gas caldo di tre o quattro volte appena. Anzi un aumento simile di tre o quattro volte appena, si osserva sostituendo l'elettrodo negativo di ferro con uno di carbone quando gli elettrodi invece che in mezzo alla fiamma sono immersi nei gas caldi sovrastanti, dove un filino di platino si scalda al rosso vivo.

II. Mantenendo costante tutto il resto e variando soltanto la f. e. della pila non si verifica la legge d'Ohm; in generale l'intensità della corrente cresce più rapidamente della f. e.; nel solo caso delle fiamme, adoperando elettrodi di carbone di legna, la legge d'Ohm per f. e. da $\frac{1}{10}$ a 50 Volta è grossolanamente verificata. In tutti i casi non si ha indizio di polarizzazione anche per f. e. di due o tre centesimi di Volta.

III. Coeteris paribus l'intensità della corrente aumenta in ragione inversa della distanza degli elettrodi fino alla distanza di 2 millimetri; per distanze minori aumenta molto meno rapidamente.

IV. A 600 gradi i gas cominciano a lasciarsi attraversare da correnti misurabili dai nostri galvanometri: a 800 gradi, tutto il resto rimanendo costante, l'intensità è aumentata qualche diecina di volte; cresce meno rapidamente con aumenti ulteriori di temperatura.

V. I vari gas cimentati in uno stesso tubo con gli stessi elettrodi, presentano quasi la stessa conducibilità; se alcuni di essi reagiscono con gli elettrodi, allora abbiamo forti cambiamenti rispetto ad altri gas (come p. e. adoperando acido cloridrico con elettrodi rame) e questo si spiega facilmente con la modificazione che subisce l'elettrodo negativo.

VI. Col diminuire della pressione aumenta la conducibilità dei gas scaldati ad alta temperatura.

Non abbiamo potuto fare determinazione per pressioni inferiore ai cinque millimetri, che potrebbero riuscire interessanti.

Da tali risultati si potrebbe concludere che la conducibilità delle fiamme analoga a quella dei gas scaldati ad alte temperature in tubo chiuso, è dovuta a trasporto d'elettricità per *convezione*. Le particelle gassose per caricarsi d'elettricità negativa richiederebbero di essere almeno parzialmente dissociate, e quindi tale conducibilità è possibile soltanto a partire da temperature elevate; aumentando con la temperatura la frequenza di tali particelle dissociate e l'elettrodo negativo poroso offrendo più facile contatto con queste, aumenterebbe la conducibilità del gas caldo con la temperatura di questo e la porosità dell'elettrodo negativo.

Chimica. — *Nuove osservazioni sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente* ⁽¹⁾.

Nota di FELICE GARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel mio primo lavoro ⁽²⁾ su questo argomento io ho comunicato che l'indene sciolto in naftalina fornisce abbassamenti del punto di congelamento anormali: e, per molte ragioni già espresse a suo tempo, la causa dell'anomalia va cercata, con ogni probabilità, nella separazione di parte dell'indene con il solvente solido.

Già allora era mio intendimento di completare, non appena mi fosse possibile, lo studio crioscopico di tutti i corpi della serie indenica: l'occasione di porlo in effetto mi venne fornita in quest'anno dai signori Kraemer e Spilker ⁽³⁾, dacchè essi hanno isolato in discreta quantità dal catrame di carbon fossile, il rappresentante più semplice di questa classe di corpi e cioè il *ciclopentadiene*. Di questo interessante idrocarburo, già intraveduto da altri chimici nei prodotti di distillazione del catrame di carbon fossile, i detti autori hanno fatto uno studio accurato e sono riusciti a metterne in chiaro la costituzione. Questa è confermata, come si vedrà, dalle esperienze crioscopiche descritte nella presente Nota.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della Università di Bologna.

(2) Gazz. Chimica, t. XXII, parte 2^a, pag. 245, 1892.

(3) Berichte, 1896, vol. XXIX, pag. 552.

Ciclopentadiene (1).

AmMESSo che il composto della formola $C_5 H_6$ corrisponDA effettivamente al furano ed al pirrolo, esso DOVREbbe presentARE un coMpoRTamento criosoCoPico anormale in soluzione di benzolo, DACchè è questo l' idrocarburo aromatico col quale esso sta nella medesima relazione che passa fra l' indene e la naftalina. Ed era inoltre molto probabile che, verificandosi tale anomalia essa sarebbe poco spiccata o per lo meno alquanto minore di quella propria del pirrolo in benzolo: ciò perchè ho già trovato che in naftalina l' indene è meno anormale dell' indolo, ed in generale ho constatato che passando dai nuclei complessi a quelli più semplici, diminuisce, nella sua entità, la caratteristica anomalia. Ambedue queste previsioni si sono verificate.

Dalla Memoria di Kraemer e Spilker si rileva che il ciclopentadiene si trasforma spontaneamente in un polimero avente doppio peso molecolare. Era della massima importanza per me l'assicurarmi ch'io eseguiro le determinazioni crioscopiche sopra ciclopentadiene puro, esente da ogni traccia di polimero. Per questa ragione io ho purificato il composto distillandolo ripetutamente a bagno maria con deflemmatore, e soprattutto poi ho avuto cura di introdurlo nell'apparecchio crioscopico non appena distillato, lascian-
dolo a sè solo pochi minuti. Per pesarlo ed introdurlo nell'apparecchio di Beckmann mi servii della pipetta picnometrica di Sprengel.

Ciclopentadiene in benzolo, $C_5 H_6 = 66$

	concentrazione	abbassamento	Peso molecolare trovato	
			colla costante = 49,	colla costante = 53
I	0,5401	0°,34	78	84,1
II	1,4820	0, 96	76	81,8
III	2,3051	1, 49	75,7	81,4
IV	3,4830	2, 24	76,2	82,5
V	5,8098	3, 64	78,2	84,5

La deviazione dei pesi molecolari trovati dal valore teorico non è, come si vede, molto rilevante: però il loro andamento alle varie concentrazioni stabilisce con sicurezza, che si tratta di soluzione anormale perchè nel congelamento si separa una soluzione solida. Di fatti si osserva anche questa volta un lieve decrescere del peso molecolare con l'aumentare delle concentrazioni: e solo quando queste sono elevate, il peso molecolare trovato risale nuovamente.

(1) Il ciclopentadiene nonchè il polimero nel quale esso si trasforma, che servirono a queste esperienze, vennero messi gentilmente a mia disposizione dal sig. dott. G. Kraemer di Berlino. Sono lieto di porgergli qui i miei sentiti ringraziamenti per la sua cortesia già altra volta sperimentata.

A fine di far risaltare meglio tale anomalia ed anche per essere più sicuro che il ciclopentadiene trattato come dissi sopra non contiene tracce di polimero, ho eseguito alcune determinazioni in soluzione di paraxilene. In questo solvente l'anomalia doveva cessare, perchè i due idrocarburi che fanno da solvente e da corpo sciolto più non si corrispondono.

Ciclopentadiene in paraxilene, $C_5H_6 = 66$

	concentrazione	abbassamento	peso molecolare (costante = 43)
I	0,8729	0°,57	65,8
II	1,5010	0, 96	67,2
III	2,3784	1, 44	71,0

La soluzione congela dunque secondo la teoria, ed i pesi molecolari che si ottengono crescono regolarmente con l'aumentare delle concentrazioni.

Il fenomeno opposto, ch'io ho veduto verificarsi molte volte, mi pare quindi diventi sempre più una caratteristica di quelle soluzioni che congelano anormalmente in seguito a separazione di soluzione solida. Nel mio ultimo lavoro ⁽¹⁾ ho cercato di dare, di questo fatto, una spiegazione che mi sembra in buona armonia con la teoria di van't Hoff.

Diciclopentadiene.

Per studiare il comportamento crioscopico di questo corpo in vari solventi, l'ho purificato accuratamente distillandolo più d'una volta a pressione ridotta, secondo le norme consigliate da Kraemer e Spilker.

Stavolta ho cercato di assicurarmi che il composto non conteneva tracce della combinazione monomolecolare: esso di fatti fondeva a 32°,5 e bolliva a 84° alla pressione di 30 mm.

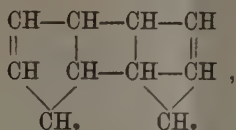
Diciclopentadiene in benzolo, $C_{10}H_{12} = 132$

	concentrazione	abbassamento	peso molecolare (costante = 49)
I	0,7302	0°,275	130
II	1,7410	0, 68	129,2
III	2,9010	1, 09	131

Passando dal monociclopentadiene al composto bimolecolare, sparisce adunque del tutto l'anomalia in soluzione benzolica. Si tratta però di un corpo che ha evidentemente la stessa funzione chimica del primo e molta analogia con esso in tutte le sue proprietà. Anche ciò prova, dunque, che la funzione chimica non esercita alcuna influenza sulla formazione di soluzioni solide; perchè il fenomeno si verifichi è d'uopo anzitutto che i corpi ciclici funzionanti da solvente e da corpo sciolto, siano dello stesso ordine.

(1) Questi Rendiconti, vol. V, 1° semestre, pag. 204.

Secondo Kraemer e Spilker il dicitlopentadiene avrebbe la formola:



epperò sarebbe un composto a tre nuclei. È presumibile perciò ch'esso ri-prenderà il comportamento anormale solo quando verrà sciolto in un idro-carburo a tre nuclei analogamente costituito.

Nella speranza di portare qualche contributo allo studio della costitu-zione di questo interessante polimero, io l'ho successivamente sperimentato in soluzione di naftalina, di difenile e di fenantrene: ed in tutti e tre i solventi ho constatato un comportamento normale.

Dicitlopentadiene in naftalina, $\text{C}_{10}\text{H}_{12} = 132$

	concentrazione	abbassamento	peso molecolare (costante = 70)
I	0,5032	0°,27	130,4
II	1,0269	0, 54	133,1
III	2,2811	1, 16	137,6
IV	5,1770	2, 55	142,1

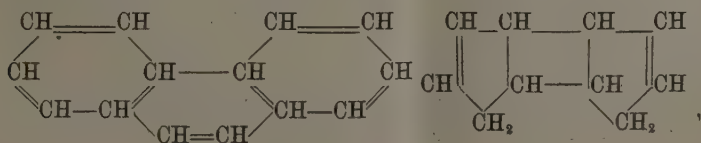
Dicitlopentadiene in difenile (costante = 80)

I	0,6660	0, 40	133,2
II	1,8350	1, 11	133,4
III	3,0663	1, 77	138
IV	5,9410	3, 39	140

Dicitlopentadiene in fenantrene (costante = 120)

I	1,0721	0°,99	130
II	2,6457	2, 44	130,1
III	3,5020	3, 18	132.

Rispetto al comportamento della soluzione fenantrenica, nulla si poteva prevedere dacchè quantunque ambedue i composti siano dello stesso ordine, pure dall'esame delle formole rispettive



si vede che siamo ben lungi dall' avere una corrispondenza perfetta. Soprattutto si può osservare che il nucleo mediano del dicitlopentadiene è fatto con soli 4 atomi di carbonio, quello del fenantrene con 6: e siccome soluzioni formate da corpi tra i quali intercedono simili relazioni non furono finora sperimentate, così a priori non si poteva con fondamento fare alcuna supposizione.

Il comportamento normale della soluzione fenantrenica adunque non infirma per nulla la formola di costituzione proposta da Kraemer e Spilker pel dicitlopentadiene.

Fluorene.

Per completare la serie degli indeni era necessario ch' io sperimentassi pure il fluorene.

Questo composto che, come è noto, è l' indene corrispondente al fenantrene, è normale in soluzione di benzolo e di naftalina, laddove sciolto nel fenantrene ne innalza addirittura il punto di fusione e sembra costituire con esso una miscela isomorfa.

Fluorene in benzolo, $C_{12}H_{10} = 166$

	concentrazione	abbassamento	peso molecolare (costante = 50)
I	0,9362	0°,30	156
II	1,8010	0, 57	158
III	3,1004	0, 95	162

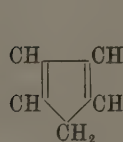
Fluorene in naftalina, (costante = 70)

I	0,8116	0°,34	166
II	1,7410	0, 725	168

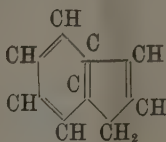
Fluorene in fenantrene

	concentrazione	innalzamento del punto di congelazione
I	0,6610	0°,035
II	1,2620	0, 135

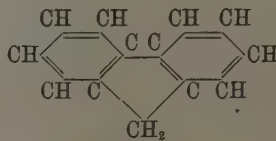
La nuova serie di anomalie ch' io ho realizzata è perfettamente compa-



ciclopentadiene



indene



fluorene

rabile a quella costituita dal pirrolo, dall' indolo e dal carbazolo.

Anche in questa serie si vede, che l'anomalia va crescendo se si passa dal termine più semplice, cioè dal ciclopentadiene, ai più complessi, e si nota inoltre che tutti i termini della serie indenica sono un po' meno anormali dei corrispondenti composti azotati.

Di fatto il ciclopentadiene è un po' meno anormale di quanto lo sia il pirrolo in benzolo, l'indene in naftalina lo è meno dell'indolo; ed infine tanto il carbazolo come il fluorene innalzano il punto di fusione del fenantrene, ma il primo produce un innalzamento molto superiore a quello cagionato dal secondo.

Chimica. — *Sugli alogeno-platinati misti* ⁽¹⁾. Nota di A. MIO-LATI presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Una recente pubblicazione di Ch. H. Herty ⁽²⁾ su questo argomento, mi induce a render noto qualche osservazione che ebbi occasione di fare nel corso di alcune ricerche su certi composti complessi del platino.

Come è noto L. Pitkin ⁽³⁾ fu il primo che tentò di ottenere degli alogeno-platinati contenenti due alogeni diversi. Mescolando soluzioni acquose di acido cloroplatinico e bromuro potassico nel rapporto di una molecola del primo a due del secondo, ottenne un precipitato cristallino, che per il contenuto in platino corrispondeva abbastanza bene alla formola $K_2 Pt Cl_4 Br_2$. Ad un sale della medesima composizione giungeva anche disciogliendo due molecole di cloroplatinato ed una di bromoplatinato potassico nell'acqua e facendo cristallizzare le soluzioni mescolate; mentre che, se variava opportunamente il rapporto dei due sali, egli arrivava agli altri clorobromoplatinati aventi una composizione molecolare intermedia tra il $K_2 Pt Cl_6$ e il $K_2 Pt Br_6$. Sembra quindi esistere, secondo lui, la serie completa dei platinati misti che uniscono il cloroplatinato al bromoplatinato.

La natura unitaria di questi sali fu per la prima volta messa in dubbio da Endemann, il quale accennò alla possibilità che essi non fossero composti definiti, ma solamente mescolanze isomorfe di cloroplatinato e bromoplatinato potassico. Per eliminare questo dubbio il Pitkin sottopose alla cristallizzazione frazionata il sale $K_2 Pt Cl_4 Br_2$, e avendo trovato che le diverse frazioni contenevano la medesima percentuale di platino, corrispondente alla formola suddetta, concluse che i sali da lui preparati si dovevano considerare composti definiti e non miscele isomorfe di cloroplatinato e bromoplatinato potassico.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio chimico dell'Università di Roma.

⁽²⁾ Journ. of the americ. chem. Society, XVIII, 130 (1896).

⁽³⁾ Ibidem, I, 472 (1878); II, 296, 408 (1879).

Questa conclusione del Pitkin venne ultimamente di nuovo posta in dubbio da Ch. H. Herty (¹). Avendo questi trovato che i sali doppi di piombo e potassio, come pure quelli di antimonio e potassio contenenti due diversi alogeni, non erano da considerarsi altro che come mescolanze isomorfe dei sali doppi a un sol alogeno (²), fu indotto a studiare nuovamente sotto questo punto di vista i sali di Pitkin.

Herty partì da questo concetto: se le sostanze ottenute da Pitkin sono veramente composti chimici definiti, esse dovrebbero ottenersi egualmente modificando lievemente o i rapporti dei corpi da cui s'ottengono, o le condizioni dell'esperienza. Ora, se ad una soluzione di acido cloroplatinico invece di aggiungere soltanto bromuro potassico, si aggiunge oltre a questo anche piccola quantità di cloruro potassico, in modo però che in totale vi siano sempre due molecole di sale potassico per una di acido cloroplatinico, si ottengono cristalli di composizione diversa, avvicinandosi sempre più alla formula $K_2 Pt Cl_6$ quanto maggiore era la quantità di cloruro potassico adoperata. Per di più, sottoponendo queste sostanze ad una cristallizzazione frazionata si hanno frazioni di composizione diversa dalla sostanza primitiva, di modo che l'Herty non crede che il sale $K_2 Pt Cl_4 Br_2$ da lui specialmente studiato e in generale gli altri composti analogamente ottenuti da Pitkin, siano composti definiti, ma soltanto miscele isomorfe dei due platinati a un sol alogeno.

Il lavoro molto accurato dell'Herty, i cui risultati sperimentali non si possono mettere in dubbio, non ha risolto però a parer mio la questione dell'esistenza o meno degli alogeno platinati contenenti due alogeni diversi; esso ha dimostrato soltanto che per azione del bromuro potassico sull'acido cloroplatinico, o mescolando cloroplatinato o bromoplatinato potassico, non si formano radicali acidi complessi stabili contenenti il platino unito a cloro e bromo, ma che vi è tendenza invece a formarsi i complessi atomici ($Pt Cl_6$) e ($Pt Br_6$) i quali rappresenterebbero l'assetto atomico più stabile (³).

Un'altra via però potevasi seguire per arrivare almeno ad alcuni di questi composti, via prettamente chimica, semplice e che si presentava anche con molta probabilità di riuscita. Ognuno sa che i sali del platino bivalente

(¹) Loc. cit.

(²) American Chem. Journ. XV, 81, 357, XVI. 490.

(³) Potrebbeasi quindi supporre, che i complessi atomici acidi, formati da un metallo e da una sola specie d'alogeno o gruppo alogenico, fossero più stabili di quelli contenenti più sorta d'alogeno e che questi avessero la tendenza a trasformarsi in quelli. È da notarsi che M. Vèzes (Annales de Chimie et de Physique (6) XXIX, 180 (1893), ottenne il composto $[Pt Cl_2 (NO_2)]K_2$ sciogliendo quantità equimolecolari di cloroplatinato e di platonitrito potassico. Secondo esperienze mie non si può però, con questo metodo, ottenere il composto $[Pt Cl_3 (NO_2)]K_3$. Sciogliendo 3 molecole di cloroplatinato ed una di platonitrito si forma il sale di Vèzes sopracitato, ed una parte di cloroplatinato rimane inalterata. Così pure non fu possibile d'ottenere l'analogo composto di Palladio $[Pt Cl_2 (NO_2)_2]K_2$.

addizionano gli alogeni trasformandosi in sali di platino tetravalente. Così il cloroplatinato potassico $\text{Pt Cl}_4 \text{K}_2$ con cloro dà il cloroplatinato $\text{Pt Cl}_6 \text{K}_2$, il platonitrito o il platocianuro $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \text{K}_2$ e $\text{Pt}(\text{CN})_4 \text{K}_2$ con cloro o con bromo danno i platinati $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{NO}_2)_4 \end{smallmatrix} \right] \text{K}_2$, $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Br}_2 \\ (\text{NO}_2)_4 \end{smallmatrix} \right] \text{K}_2$ e $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{CN})_4 \end{smallmatrix} \right) \text{K}_2$, $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Br}_2 \\ (\text{CN})_4 \end{smallmatrix} \right) \text{K}_2$. Analogamente addizionando bromo al cloroplatinato potassico o cloro al bromoplatinato, si avrebbe dovuto ottenere $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_4 \\ \text{Br}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{K}_2$ e $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Br}_4 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{K}_2$. Io mi sono limitato a studiare la prima di queste reazioni, perchè nella seconda poteva avvenire oltre che l'addizione anche lo spostamento del bromo col cloro.

I risultati dell'esperienza si possono brevemente riassumere così. Se si tratta il cloroplatinato potassico, sia allo stato solido finamente polverizzato, secco o umettato con poca acqua, sia allo stato di soluzione satura, con un eccesso di bromo, si forma a poco a poco un composto cristallino giallo aranciato, il quale filtrato, lavato con alcool per esportare tutto il bromo, e seccato, ha una composizione corrispondente alla formola $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_4 \text{Br}_2$ o molto vicina. Le analisi qui riportate, fatte su campioni di preparazione diversa dimostrano quanto s'è detto.

- I. 0,3756 gr. di sostanza diedero 0,1274 gr. di platino e 0,1124 gr. di solfato potassico corrispondenti a 0,05047 gr. di potassio.
- II. 0,3162 gr. di sostanza diedero 0,1067 gr. di platino e 0,0973 gr. di solfato potassico corrispondenti a 0,04369 gr. di potassio.
- III. 0,4023 gr. di sostanza diedero 0,1375 gr. di platino.
- IV. 0,2369 " " " " 0,0808 " " "

In 100 parti:

	I	II	III	IV	calcolato per $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_4 \text{Br}_2$
Pt =	33,92	33,75	34,18	34,11	33,89
K =	13,44	13,82	—	—	13,62

Le soluzioni della sostanza primitiva fatte a caldo sciogliendo completamente la sostanza, o fatte estraendo con una quantità insufficiente di acqua bollente il composto primitivo, lasciano depositare per raffreddamento bellissimi cristalli cubici, rosso-aranciati, dicroici, a riflessi bleuastri. Dalle acque madri s'ottengono poi altre cristallizzazioni.

La ricerca analitica di queste diverse frazioni ha dimostrato che le prime cristallizzazioni (che sono in quantità maggiore) hanno sempre una composizione costante che corrisponde bene a quella del composto primitivo ed alla formola $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_4 \text{Br}_2$. Non così le susseguenti frazioni la di cui percentuale di platino è superiore alla calcolata, tende cioè verso quella del cloroplatinato potassico. Si ha indizio di questo cambiamento della composizione

anche nel colore del sale, il quale si fa sempre più chiaro e tendente al giallo.

Ecco i risultati analitici:

- Ia. 0,2998 gr. di sostanza diedero 0,1013 gr. di platino e 0,0985 gr. di solfato potassico corrispondenti a 0,04108 gr. di potassio.
 IIa. (¹) 0,3039 gr. di sostanza diedero 0,1027 gr. di platino e 0,5020 gr. di cloruro e bromuro d'argento contenenti 0,3424 gr. di argento.
 IIb. 0,4495 gr. di sostanza diedero 0,1512 gr. di platino e 0,7418 gr. di cloruro e bromuro d'argento contenenti 0,5064 gr. di argento.
 IIc. 0,3517 gr. di sostanza diedero 0,1212 gr. di platino.
 IIIa. 0,4520 " " " " 0,1546 gr. "
 IVa. 0,8062 gr. di sostanza diedero 0,2737 gr. di platino e 0,2463 gr. di solfato potassico corrispondenti a 0,1106 gr. di potassio.
 IVb. 0,6718 gr. di sostanza diedero 0,2327 gr. di platino.

Finalmente sciolti tutti i residui delle diverse preparazioni e cristallizzazioni e fatti cristallizzare, si ottenne una prima frazione in cui fu determinato il platino.

- V. 0,3050 gr. di sostanza diedero 0,1027 gr. di platino.

Riassumendo nel seguente specchietto le percentuali, che si calcolano dai risultati analitici riferiti, si ha:

	Ia.	IIa.	IIb.	IIc.	IIIa.	IVa.	IVb.	V.	calc. per K ₂ Pt Br ₂ Cl ₄
Pt =	33,79	33,80	33,72	34,41	34,20	33,95	34,56	33,67	33,89
Cl =	—	24,66	24,77	—	—	—	—	—	24,67
Br =	—	27,84	27,59	—	—	—	—	—	27,82
K =	13,70	—	—	—	—	13,75	—	—	13,62

Il sale da me ottenuto per addizione del bromo al cloroplatinato potassico, ha da principio una composizione corrispondente alla formola K₂ Pt Cl₄ Br₂, ma per ripetute cristallizzazioni va modificando lentamente la sua composizione comportandosi così in modo simile al sale di Pitkin studiato recentemente da Herty.

La modificazione nella composizione è lenta, mentre sembrerebbe dalle analisi riferite nel lavoro di Herty, che il sale da lui studiato modificasse la

(¹) La determinazione del platino e dei due alogeni venne fatta nel medesimo campione. Il platino veniva separato allo stato metallico, facendo digerire a caldo la soluzione del sale con formiato di calcio. Il liquido filtrato veniva portato ad un determinato volume; in una parte aliquota di esso si determinava col metodo di Volhard la quantità d'argento necessaria per precipitare il cloro e il bromo, mentre in una seconda parte si determinava il peso del cloruro e bromuro d'argento che si otteneva precipitando con nitrato d'argento. Si avevano così i dati sufficienti per calcolare la percentuale del cloro e del bromo.

sua composizione più rapidamente. È naturalmente difficile di poter dare un giudizio assoluto senza aver fatto esperienze comparative; intanto però i risultati analitici non permettono di dire con sicurezza se il composto da me ottenuto sia definito o no. Volli ricorrere perciò ai metodi fisici sperando che questi mi dessero un risultato più netto.

La conducibilità elettrica del sale $K_2 Pt Cl_4 Br_2$, sia del prodotto ottenuto direttamente sia del cristallizzato, ha dimostrato che in soluzione acquosa diluita e fredda il sale si scioglie decomponendosi. Questa scomposizione viene indicata da un aumento della conducibilità elettrica col tempo fino a raggiungere un massimo.

Una soluzione di $\frac{1}{2} K_2 Pt Br_2 Cl_4$ in 128 litri, preparata a freddo ha dato il risultato seguente:

$\nu = 128$	Prima determinazione . . .	$\mu = 116.4$
	Dopo 1 min.	117.8
"	5 "	118.9
"	10 "	120.3
"	75 "	128.8
"	125 "	137.4
"	215 "	147.1
"	255 "	149.5

La stessa soluzione misurata dopo 22 ore, aveva raggiunto il suo massimo, il quale combinava con quello raggiunto da altre soluzioni fatte con sostanze di preparazione diversa e a freddo o a caldo.

Ecco i risultati:

ν	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ (media)
64	—	146.5	—	143.7	145.1
128	157.6	157.8	158.6	155.8	157.4
256	164.9	167.6	168.2	167.4	167.0
512	174.4	175.6	178.9	173.7	175.6
1024	186.0	189.7	192.1	185.3	188.8

Le soluzioni 2^a e 4^a furono fatte a caldo e misurate dopo circa 12 ore; la soluzione 3^a fu fatta a freddo e misurata dopo 28 ore.

La prima determinazione di conducibilità elettrica, fatta appena disciolta la sostanza, pare indichi che essa da principio si disciolga normalmente. Il valore ottenuto ($\mu = 116.4$) è di poco inferiore a quello che P. Walden ⁽¹⁾ ottenne per il cloroplatinato potassico (119.1 per $\nu = 128$).

A che deve attribuirsi la scomposizione? È il sale che si dissocia idroliticamente o l'aumento della conducibilità è prodotto dalla formazione dei nuovi joni ($Pt Cl_6$) e $Pt(Br_6)$?

(1) Zeitsch. f. phys. Chemie, II, 76 (1888).

L'aumento della conducibilità osservato essendo molto forte, non può provenire solamente dal secondo fatto, ma deve essere prodotto principalmente da una decomposizione idrolitica. Era interessante perciò di vedere se i due sali $\text{Pt Cl}_6 \text{ K}_2$ e $\text{Pt Br}_6 \text{ K}_2$ si comportassero nelle loro soluzioni acquose normalmente, come sali complessi, o se mostrassero il comportamento dei sali doppi. Riguardo al primo sale, le misure citate di Walden dimostrano che esso si comporta perfettamente come il sale potassico di un acido $\text{H}_2 \text{ Pt Cl}_6$; vale a dire che il jone (Pt Cl_6) è stabile anche in diluizioni molto forti. Non è così per il bromoplatinato. Misure da me fatte hanno dimostrato anche per questo sale un aumento di conducibilità e il raggiungimento di un massimo.

$\nu = 128$	Prima determinazione	$\mu = 105.7$
Dopo	1 min.	110.4
"	2 "	112.6
"	5 "	113.6
"	12 "	115.6
"	30 "	118.4
"	45 "	118.8
"	60 "	119.7
"	90 "	120.3

Misurata dopo il raggiungimento del massimo, si ebbe:

ν	μ_1	μ_2	μ (media)
64	—	113.1	113.1
128	120.5	120.4	120.4
256	126.6	126.5	126.5
512	134.2	134.6	134.4
1024	143.9	142.8	143.3

Sotto μ_2 sono date le medie di cinque serie di determinazioni fatte con soluzioni diverse e misurate dopo qualche tempo.

La scomposizione idrolitica che mostra il bromoplatinato potassico, complica e rende più difficile la spiegazione della decomposizione del sale $\text{K}_2 \text{ Pt Cl}_4 \text{ Br}_2$ per mezzo dell'acqua. Anche la determinazione della conducibilità di mescolanze di cloroplatinato e bromoplatinato potassico, fatte in modo che la loro composizione corrispondesse a quella del sale in parola, non ha punto contribuito a chiarire la questione.

Ecco i numeri ottenuti misurando queste mescolanze, fatte sciogliendo $\frac{2}{3}$ d'equivalente di $\text{K}_2 \text{ Pt Cl}_6$ e $\frac{1}{3}$ $\text{K}_2 \text{ Pt Br}_6$.

ν	μ_1	μ_2	μ (media)
64	139.1	139.0	139.0
128	145.0	144.8	144.9
256	153.1	153.0	153.0
512	162.2	162.1	162.1
1024	171.3	171.3	173.3

Le differenze col massimo delle conducibilità osservate per le soluzioni del sale $K_2 Pt Cl_4 Br_2$ sono certamente notevoli, sebbene forse non sufficienti a decidere, se nei due casi si tratti o no della stessa cosa. Bisogna tener presente che le soluzioni del sale $K_2 Pt Cl_4 Br_2$ misurate, furono fatte bensì con campioni i quali avevano dato all'analisi risultati concordanti colla formola, ma d'altra parte i nostri metodi analitici sono molto meno sensibili dei metodi elettrici i quali permettono di sentire quelle piccole differenze di composizione che quelli non saprebbero nemmeno rilevare. E perciò credo che anche dalla serie di esperienze da me istituite, non si possa concludere con certezza assoluta se esistano o no platinati misti. È certamente importante per la questione il fatto che per azione puramente chimica, come l'addizione del bromo al cloroplatinato, s'ottienga un corpo di composizione costante e corrispondente alla formola $K_2 Pt Cl_4 Br_2$; precisamente come avviene in altre reazioni simili, per il platonitrito e per il platocianuro. Solamente, però, quando si tratta di dimostrare che il composto così ottenuto non è identico alla miscela isomorfa $2K_2 Pt Cl_6 . K_2 Pt Br_6$, i metodi finora seguiti non danno risultati netti, non li dà la via della cristallizzazione frazionata nè quella della conducibilità elettrica, e precisamente in causa della scomposizione che il sale subisce dall'acqua.

Forse una via si potrebbe ancora tentare d'applicare, cioè l'elegante e sensibile metodo elettrometrico, di cui negli ultimi anni, specialmente per opera di W. Ostwald, si è arricchita la raccolta dei nostri mezzi di ricerca chimica. Disgraziatamente però non ero in condizioni da poterlo fare, ma potendolo in seguito, ritornerò volentieri sull'argomento colla speranza di risolvere sicuramente e definitivamente la questione.

Chimica. — *Sopra un prodotto di addizione della santonina coll'acido nitrico.* — *Azione dell'acido nitrico nella desmotropo-santonina.* Nota di A. ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO (1^a Comunicazione).

Chimica. — *Sul solfuro d'azoto.* Nota preliminare di A. ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Chimica. — *Sull'idrogenazione dei pirrodiazoli (2.4).* Nota preliminare di A. ANDREOCCI e di N. CASTORO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Chimica. — *Sulla composizione chimica delle Comenditi* ⁽¹⁾.
Nota di S. BERTOLIO, presentata dal Socio A. COSSA.

Ho avuto occasione di segnalare nell'isola di S. Pietro l'esistenza di rioliti con aegirina e con un anfibolo sodico del tipo arfvedsonite ⁽²⁾. Di questi due minerali, affatto nuovi per la Sardegna, ho già dato i caratteri ottici e le rioliti che li contengono, formando una nuova serie petrografica, furono da me chiamate *comenditi* dal nome della località dove si presentano.

Rendo conto nella presente Nota di alcune nuove osservazioni fatte su questo gruppo di rocce e del risultato di parecchie analisi chimiche che ho eseguito.

Le comenditi formano nell'isola di s. Pietro un massiccio che ne occupa tutta la parte N-N W, ricoprendo una regione di oltre 700 ettare, la quale si distingue da ogni altra dell'isola pel suo squallore e pel profilo delle sue colline, che richiamano alla mente i paesaggi delle formazioni granitiche. Le comenditi, infatti, pur essendo rocce vulcaniche, sono in generale dure e compatte ed offrono agli agenti atmosferici una resistenza comparabile a quella delle rocce olocristalline.

Nella parte meridionale del massiccio le comenditi contengono dell'aegirina associata a piccole quantità di anfibolo sodico, mentre nella parte settentrionale è quest'ultimo minerale che abbonda in modo notevole. Verso oriente le comenditi assumono una struttura assai fina, ricca di sferuliti a croce nera e negativi. L'orneblenda bruna, l'augite verde, la micropegmatite non sono elementi diffusi in tutto il massiccio, ma si riscontrano solo qua e là, specialmente nella sua parte meridionale. Queste differenze mineralogiche di composizione delle comenditi non sono rilevabili che coll'osservazione microscopica.

Alcuni campioni, raccolti lungo la strada che da Carloforte conduce alla miniera di Manganese del Becco, mostrano dei cristalli di quarzo affumicato, con abito bipyramidato, di tre o quattro millimetri di lunghezza.

Per rapporto alla giacitura delle altre rocce vulcaniche dell'isola, le comenditi sembrano formare il nocciolo centrale di tutta la formazione.

Nell'isola di s. Pietro si riscontrano parecchie varietà di comenditi che sono ben distinguibili fra di loro anche ad occhio nudo: il microscopio ne accentua però le differenze, dovute al diverso grado di quarzificazione che le rocce hanno subito ed alla natura e abbondanza degli elementi colorati che contengono.

Fra i numerosi esemplari di comenditi che ho esaminato al microscopio, ne ho trovato uno che, essendo poverissimo di quarzo secondario, ben si presta

⁽¹⁾ Laboratorio della Scuola Mineraria di Iglesias.

⁽²⁾ Bollettino R. Comitato Geologico d'Italia, 1894, n. 4; Rendiconti R. Accad. dei Lincei, 1895, vol. IV, serie 5^a.

all'analisi chimica. Questa roccia è di color cenere chiaro, senza alterazioni, a grana minuta, cristallina, compatta, quasi priva di grandi elementi feldispatici, di quarzo bipiramidato, di spugne quarzose e relativamente ricca di anfibolo sodico.

La sua densità è 2,57 e la composizione chimica è la seguente:

Silice	68,5
Allumina	14,5
Ferro sesq.	1,0
Ferro prot.	3,0
Calce	traccie
Magnesia	0,1
Potassa	3,0
Soda	9,2
	<u>99,3</u>

Questa roccia è, in confronto alle altre comenditi del gruppo, notevolmente meno acida e più ricca d'alcali.

La composizione normale delle comenditi si può rilevare dalle seguenti due analisi, eseguite su campioni di rocce scelte al microscopio in modo da presentare, presso a poco, la media ricchezza di quarzo secondario della maggior parte delle rioliti della regione:

	SiO ²	Al ² O ³ + Fe ² O ³	CaO	MgO	K ² O	Na ² O
I	74,6	14,8	traccie	0,2	2,5	7,4
II	75,1	16,4	"	0,1	2,0	6,8

Feldispato. In tutte le comenditi sono ben visibili ed anche abbondanti, dei cristallini di feldispato opalescente, i quali talvolta raggiungono sette od otto millimetri di lunghezza. I riflessi madreperlacei sono soprattutto presentati da quegli individui che rimasero lungo tempo esposti all'atmosfera. Si osserva, infatti, che sulle rotture recenti delle comenditi, le faccette iridescenti sono molto meno abbondanti che non alla superficie dei massi.

Questo feldispato è limpido e trasparente: riscaldato ad alta temperatura assume una tinta giallastra, dovuta all'ossidazione di minute inclusioni: esso presenta talvolta le faccie $m(\bar{1}10)$ ed $a\frac{1}{2}(\bar{2}01)$, ma generalmente si mostra sotto forma di lamine di clivaggio secondo (001) e (010).

La sua densità è compresa fra 2,58 e 2,59. L'analisi chimica ha svelato la composizione seguente:

		ossigeno
Silice	66,1	35,2
Allumina	18,2	8,4
Ferro	traccie	
Calce	0,1	
Potassa	3,5	3,49
Soda	11,4	
	<u>99,3</u>	

Rapporto d'ossigeno: 12,5 : 3 : 1,2

Questo feldispato offre un rimarchevole esempio di anortose assai facile a scambiarsi con sanidina, e come tale, per le sue proprietà ottiche, era stato da me altravolta ritenuto, poichè le geminazioni ondulose dell'anortose si presentavano solo in alcune rare sezioni e permettevano di concludere per la predominanza del feldispato potassico sul sodico.

E però possibile che la materia sottoposta all'analisi sia stata una mescolanza di cristalli dei due feldispati, aventi presso a poco la stessa densità.

Anfibolo del tipo arfvedsonite. L'anfibolo sodico è diffuso in tutte le comenditi, dove si trova costantemente associato coll'aegirina. Essendo la densità di questi due minerali pressochè la stessa, non mi riuscì di separarli ricorrendo ai liquidi densi, nè ebbi miglior successo adoprando un'elettrocalamita.

Ho avuto però la buona ventura di riscontrare che la roccia che si trova a qualche centinaio di passi al nord del gomito descritto dalla strada di Comende davanti alle case omonime, contiene solamente dell'anfibolo sodico senza nè orneblenda ferrifera, nè aegirina. Mi fu quindi facile col ioduro di metilene di separare un certo numero di questi cristallini, aventi approssimativamente la stessa densità. Tuttavia, benchè abbia in seguito sottoposto il materiale così estratto ad un'accurata cernita colla lente, non mi riuscì di ottenerlo omogeneo, essendo, per la maggior parte, composto di frammenti di cristalli di pochi decimillimetri di lunghezza, intimamente incastriati in particelle di roccia madre, che non mi fu possibile di separare.

Il peso specifico di questo materiale è superiore a 3,33, densità di un cristallino di augite che galleggiava nel ioduro di metilene, mentre l'anfibolo sodico vi affondava.

La composizione chimica è la seguente:

SiO ²	49,10
Al ² O ³	5,50
Fe ² O ³	4,20
FeO	27,70
MnO	0,50
CaO	0,13
MgO	0,17
K ² O	1,60
Na ² O	10,50
	<hr/> 99,40

La composizione della comendite, da cui furono estratti i cristallini che servirono all'analisi, fu data precedentemente al n. II.

Non lungi dalla località sopra segnata si trova una varietà di comendite di color rossigno che offre qualche perfetto cristallino, di due o tre millimetri di lunghezza, dell'anfibolo sodico in parola.

Questi individui hanno abito prismatico e mostrano le faccie (110), (1 $\bar{1}$ 0), ($\bar{1}$ 11), (001); talvolta sono appiattiti secondo (010).

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 6 settembre 1896.

Fisica. — *Un'altra esperienza di criptocrosi.* Nota del professor A. RÒITI ⁽¹⁾.

Il prof. E. Salvioni ⁽²⁾, il quale fino dal febbraio scorso ricercò invano se i corpi trasparenti pei raggi di Röntgen presentino fenomeni corrispondenti ad una colorazione, mi ha gentilmente scritto che si è molto interessato alle mie due pubblicazioni ⁽³⁾ su questo soggetto; ma gli è rimasto il dubbio che uno stesso tubo possa dare simultaneamente dei raggi X di poteri penetranti diversi o, in altre parole, che la emanazione di un tubo sia veramente composita.

Convengo di non aver dato la prova esplicita di ciò, e quindi stimo opportuno di riferire senz'indugio un'esperienza che dovrebbe convincere anche i più acuti ingegni. Ad essa farebbe riscontro l'esperienza ottica di ricercare, per esempio, due vetri rossi fra loro uguali che lasciassero passare tanta energia raggiante quanta ne lascian passare due vetri verdi pure uguali fra

⁽¹⁾ Presentata il 30 agosto 1896.

⁽²⁾ E. Salvioni, *Studi sui raggi di Röntgen*: « Esperienze fatte fin qui per constatare se i corpi trasparenti ai raggi di Röntgen, presentino fenomeni corrispondenti a una colorazione come per la luce comune, mi hanno dato risultati negativi; non ebbi però fin ora a mia disposizione un numero sufficiente di metalli in foglie abbastanza sottili, per poter affermare come fatto generale l'assenza di colorazione. Questa assenza di colorazione, quando fosse più compiutamente stabilita, certo parlerebbe in favore della ipotesi che ho espresso sopra, trattarsi cioè di materia attenuata proiettata dai tubi ». — Accademia Medico-Chirurgica di Perugia, vol. VIII, fasc. 1-2.

⁽³⁾ *Criptocrosi ed altre ricerche intorno ai raggi X.* Memoria della R. Accademia dei Lincei, serie 5ª, vol. II. — *Un attinometro pei raggi X.* L'Elettricista, anno V, n. 9.

loro, e poi di verificare che il sistema composto da uno di quei vetri rossi e da uno di questi verdi è più opaco di ciascuna delle coppie isocromatiche.

Dopo le osservazioni già fatte sui poteri assorbenti relativi delle varie sostanze pei raggi X, non dovetti brancicar molto per metter la mano sulle lamine acconcie a tale dimostrazione: e scelsi quelle di rame, d'alluminio e di stagno poichè avevo notato che le grossezze dei due primi metalli, le quali indebolivano in ugual misura i raggi emanati da un tubo col fondo anticotodico d'alluminio, erano pure presso che equivalenti nell'indebolire i raggi d'un tubo di vetro coll'anticatode di platino; mentre il terzo metallo doveva avere grossezza notevolmente diversa per produrre il medesimo effetto sui raggi delle due provenienze: minore col tubo d'alluminio che con quello di vetro.

Per la presente esperienza ho avuto ricorso al tubo n. 6 ⁽¹⁾ di vetro al borace con 6 cm. di distanza fra l'anticatode di platino e la calotta catodica di 3 cm. di raggio. Esso era reso inservibile dal lungo uso ed appariva offuscato per la sublimazione del platino; ma, dopo averlo aperto, riapplicato alla tromba, scaldato fortemente nel vuotarlo e lasciato raffreddare prima di richiuderlo, si mostrò molto efficace trovandosi nel secondo stadio di luminosità col pennacchio uscente dal centro del catode. Mi convenne quindi riscaldarlo a più riprese nel corso delle osservazioni per ricondurlo in queste condizioni quando se ne scostava per l'assorbimento dell'aeriforme residuo, che avveniva ora con relativa prontezza essendo forse determinato dal velo di platino depositato sulla parete.

Per questo motivo le osservazioni riuscirono piuttosto penose; ma alterandole e ripetendole convenientemente, potei eliminare l'influenza perturbatrice della variabilità nel potere fosfogenico, ed ottenere risultati non dubbî.

Il tubo era attivato dal grande rocchetto di Ruhmkorff che avevo provveduto dell'interruttore rapido di Deprez modificato dal meccanico Klingelfuss di Basilea, e che dava scintille di 6 cm. fra le punte d'ottone dell'eccitatore.

Il prisma dell'attinometro era coperto di platinocianuro potassico ed era protetto, dalla parte rivolta al tubo, con un cartone, e coi soliti vetri di cobalto dalla parte rivolta alla lampadina. Lo tenevo fisso alla distanza di 10 cm. dall'anticatode di platino, e spostava la lampadina per ottenere l'uniformità del campo.

A questo modo trovai che due lastre di rame (mm. 0,10 ciascuna), otto lastre d'alluminio (mm. 0,75) e sedici foglie di stagno (mm. 0,021) si equivalevano.

Non mi fu possibile rilevare differenze se ad uno di questi tre gruppi sostituiva il sistema costituito da una lastra di rame e da quattro d'alluminio.

Mi accertai invece che il sistema costituito da quattro lastre d'alluminio e da otto foglie di stagno rendeva più oscura la metà del campo rivolta

⁽¹⁾ *Criptocrosi* ecc. Memorie dell'Accademia, vol. II, pag. 137.

al tubo, come pure la rendeva più oscura il sistema composto d'una lastra di rame ed otto foglie di stagno.

Riscontrai in appresso che una lastra di rame equivaleva a quattro d'alluminio, ma che otto foglie di stagno erano alquanto più trasparenti: e non mi fu possibile notare una differenza fra l'effetto d'una sola lastra di rame e quello di due d'alluminio unite a quattro foglie di stagno. Questi risultati sono in armonia coi precedenti.

Mi sono assicurato altresì che l'effetto esercitato dai suddetti sistemi di due metalli non muta al mutare dell'ordine col quale essi metalli sono successivamente attraversati dai raggi X: e questa prova non si giudicherà superflua, se si pensa che taluno propende a ritenere che non si tratti di semplice trasmissione più o meno indebolita; ma di assorbimento susseguito da nuova emissione di raggi X, diversi dai raggi incidenti che loro darebbero origine.

Chimica. — *Azione dei joduri alcoolici sugli indoli e comportamento delle basi risultanti.* Nota del Socio GIACOMO CIAMICIAN e di GIOVANNI BOERIS.

Le ricerche che descriviamo nella presente Nota furono eseguite già nello scorso anno, ma non le abbiamo pubblicate fin'ora per le grandi difficoltà che presenta lo studio delle basi che derivano dagli indoli per azione dei joduri alcoolici. Queste difficoltà, di cui tratta una Nota pubblicata recentemente da uno di noi assieme al dott. Piccinini ⁽¹⁾, non possono dirsi del tutto eliminate, ma avendo ora almeno un'esatta conoscenza della loro indole, sarà più facile evitare nuovi errori.

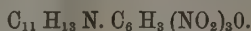
Le esperienze di cui faremo parola sono la continuazione di quelle che abbiamo pubblicato due anni fa sullo stesso argomento ⁽²⁾. Noi abbiamo dimostrato allora che il jodidrato della trimetildiidrochinolina dà per distillazione secca joduro di metile e trimetilindolo. Questa scomposizione però non è netta, perchè assieme al trimetilindolo si ottiene un prodotto alcalino, da cui noi non avevamo potuto separare che la base primitiva; tuttavia, siccome il detto prodotto all'aria non arrossava, abbiamo già allora espresso il dubbio che oltre alla diidrotrimetilchinolina inalterata vi potesse essere qualche altro composto, che, per la piccola quantità in cui si forma, non avevamo potuto riconoscere. Avendo ripreso, in seguito, lo studio di questa reazione con una maggiore quantità di materiale, siamo ora in grado di dare notizie più complete intorno ai prodotti che in essa si formano.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, Serie V, vol. 5^o, II, pag. 51.

⁽²⁾ Gazzetta chimica, 24, vol. II, pag. 301.

Noi abbiamo distillato il jodidrato di diidrotrimetilchinolina nel vuoto in porzioni di 25 gr. per volta. L'olio denso giallo, disseminato di cristalli del jodidrato inalterato, che si ottiene anche conducendo lentamente l'operazione, venne lavato con acqua per eliminare il jodidrato, indi con acido cloridrico al 5 pcto. per togliere la parte alcalina e quindi ripreso con etere. L'estratto etereo, seccato con potassa venne, dopo l'eliminazione del solvente, distillato nel vuoto. Da 150 gr. di jodidrato si ottennero complessivamente 40 gr. di *trimetilindolo*, di cui abbiamo confermato nuovamente l'identità con quello preparato da Degen (¹), mediante il caratteristico picrato. Questo forma bellissimi aghi di un rosso granato, che fondono a 150°.

L'analisi dette numeri concordanti colla formula



- I 0,1870 gr. di sostanza dettero 0,3590 gr. di CO₂ e 0,0780 gr. di H₂O.
 II 0,1680 gr. di sostanza svolsero 21,3 cc. d'azoto, misurati a 19,9° e 759 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₇
	I	II	
C	52,35	—	52,58
H	4,63	—	4,13
N	—	14,49	14,44

Il liquido acido, con cui venne estratto il trimetilindolo, dà per svaporamento un cloridrato cristallino. Con acido nitroso la sua soluzione si colora intensamente in giallo rossastro, mentre si separa un prodotto estraibile con etere, che dà la reazione delle nitrosammine. Il cloridrato in parola contiene quindi una base terziaria idrogenata completamente (colorazione giallo ranciata) ed una base secondaria.

Distillando il cloridrato con potassa si ottiene un olio d'odore chinolinico, più leggiero dell'acqua, che all'aria non arrossa. Per liberarlo completamente da tracce di trimetilindolo, venne sciolto nuovamente in acido cloridrico al 10 pcto. e la soluzione estratta con etere. Dal cloridrato purificato venne poi rimessa la base in libertà. Seccata con potassa, distilla, alla pressione di 15 mm., a 120°-125°. Da 150 gr. di jodidrato di trimetildiidrochinolina si ebbero così circa 5 gr. di prodotto basico.

Per separare le due sostanze in esso contenute, dopo vari tentativi, tutto il prodotto venne trattato con joduro di metile in tubo chiuso. La reazione incomincia già a freddo e si compie a 100°. Si ottenne così una massa cristallina (circa 8 gr.) che venne fatta cristallizzare dall'alcool e dall'acqua.

(¹) Liebig's Annalen der Chemie, vol. 236, pag. 160.

Si vide tosto trattarsi di un miscuglio di due sostanze, l'una cristallizzata in aghi che fondevano a 253°, l'altra in cristalli cubiformi che fondevano verso i 237°. Facendo soluzioni acquose od alcooliche non troppo concentrate, i due composti si depositano per lento svaporamento separatamente, tanto che si riesce a separarli meccanicamente colla pinzetta. In questo modo, ricristallizzando poi i due prodotti, si riesce ad ottenere allo stato di perfetta purezza quello che fonde a 253°. Quest'ultimo non è altro che il jodidrato di diidrotrimetilchinolina, come lo dimostrarono la sua composizione, il punto di fusione e la comparazione microcristallografica, eseguita gentilmente dal prof. G. B. Negri della R. Università di Genova.

All'analisi si ebbe il seguente risultato:

0,2616 gr. di sostanza dettero 0,4584 gr. di CO₂ e 0,1342 gr. di H₂O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per C ₁₂ H ₁₅ N.HI
C	47,79	47,84
H	5,70	5,31

Il jodidrato in parola s'è formato evidentemente dalla dimetildiidrochinolina secondaria per azione del joduro metilico.

L'altro composto, che fondeva verso i 237°, non trovavasi ancora allo stato di sufficiente purezza. Dall'ulteriore esame si vide ben tosto trattarsi di un vero joduro ammonico quaternario, non decomponibile dagli alcali caustici. Per purificarlo si trattò la sua soluzione acquosa con potassa e si distillò in corrente di vapore acqueo. Passò una base, che arrossava tosto all'aria, la diidrotrimetilchinolina terziaria, proveniente dal suo jodidrato, che trovavasi ancora mescolato in piccola quantità al joduro quaternario, e rimase indietro quest'ultimo, che, per raffreddamento, si separò cristallino in seno alla soluzione potassica. Cristallizzato dall'alcool, si ottenne in forma di laminette quadrangolari bianchissime, che si volatilizzarono senza fondere a 251°.

A questo carattere il detto composto venne tosto riconosciuto. Esso non era altro che il jodometilato di quella base, che fin' ora venne chiamata trimetiltetraidrochinolina terziaria. Allo scopo di avere un nuovo termine di confronto, invece di analizzarlo, il joduro in parola venne trasformato nel corrispondente cloruro, mediante il cloruro argenteo, ed indi convertito in cloroplatinato. La soluzione acquosa del cloruro dà con acido cloroplatinico un precipitato di aghi minuti, colorati in giallo, che si decompongono verso i 208°. L'analisi dette numeri corrispondenti alla formula



0,3474 gr. di sostanza dettero 0,5030 gr. di CO₂ e 0,1682 gr. di H₂O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	39,49	39,64
H	5,38	5,08

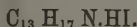
Siccome questo cloroplatinato non era ancora stato descritto, così un campione del jodometilato di trimetiltetraidrochinolina, preparato dal dottor Ferratini, venne trasformato nel corrispondente cloroplatinato e si ottenne l'identico prodotto, che fondeva, pure con decomposizione, a 208°.

Nella scomposizione del jodidrato di trimetildiidrochinolina si formano perciò, oltre al trimetilindolo, che costituisce il prodotto principale, piccole quantità della corrispondente base secondaria, per eliminazione del metile imminico, e poi, per un processo di riduzione, del pari piccole quantità della base idrogenata terziaria, considerata fin qui come la corrispondente trimetil-tetraidrochinolina.

In seguito a queste esperienze noi abbiamo tentato di stabilire se nella scissione del suddetto jodidrato il joduro metilico provenisse dal metile imminico oppure dalla trasformazione dell'anello chinolinico in quello indolico, ma i nostri tentativi non ci dettero risultati sicuri. Come si vedrà più avanti, la reazione può essere però interpretata in vario modo.

Azione del joduro etilico sul trimetilindolo.

Per ragioni che diremo più tardi era interessante conoscere il prodotto di trasformazione del trimetilindolo per azione del joduro etilico. Essendo noto dal lavoro di E. Fischer e Steche (¹) che il joduro d'etile agisce sugli indoli in modo analogo al joduro metilico, era d'aspettarsi una base omologa alla diidrotrimetilchinolina. Questa parte della previsione s'è realmente verificata ed il composto, che si ottiene in quantità quasi uguale a quella voluta dalla teoria, corrisponde alla formula



Per preparare questo corpo noi abbiamo fatto agire il joduro di metile tanto sul trimetilindolo proveniente dalla trimetildiidrochinolina, quanto su quello sintetico preparato col metodo di Degen (²). A tale scopo l'indolo venne riscaldato con un ugual peso di alcool etilico e con due volte e mezzo il suo peso di joduro d'etile in un'autoclave a 110° per 10 ore di seguito. Il prodotto risultante è una massa compatta cristallina, che, dopo avere eliminato a b. m. l'eccesso di joduro alcoolico di cui era imbevuta, venne fatta

(¹) Liebig's Annalen der Chemie, vol. 242, pag. 359.

(²) Ibid. 236, pag. 160.

cristallizzare direttamente dall'alcool. Si ottengono così facendo aghi minuti, quasi perfettamente bianchi, che fondono con decomposizione a 229°.

Le analisi dettero numeri corrispondenti alla suindicata formula.

- I 0,2018 gr. di sostanza dettero 0,3664 gr. di CO_2 e 0,1154 gr. di H_2O
 II 0,1972 gr. di sostanza dettero 0,3583 gr. di CO_2 e 0,1114 gr. di H_2O
 III 0,1510 gr. di sostanza dettero 0,2752 gr. di CO_2 e 0,0876 gr. di H_2O .

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NI}$
	I	II	III	
C	49,52	49,55	49,70	49,52
H	6,35	6,28	6,44	5,71

L'ultima analisi venne eseguita col prodotto proveniente dal trimetilindolo sintetico.

Abbiamo determinato anche la quantità percentuale di joduro alcoolico, che la base perde per azione dell'acido jodidrico col metodo di Herzig e Meyer ⁽¹⁾, ed abbiamo ottenuto risultati analoghi a quelli avuti da questi autori pel jodidrato di diidrotrimetilchinolina. La quantità di joduro alcoolico supera, cioè, quella richiesta per la eliminazione d'uno di questi gruppi e si avvicina a quella corrispondente a due.

- I 0,4245 gr. di sostanza dettero, in presenza di joduro ammonico, 0,4732 gr. di AgI.
 II 0,4538 gr. di sostanza, senza joduro ammonico, dettero 0,4634 gr. di Ag I.
 III 0,3400 gr. di sostanza, nuovamente con joduro ammonico, dettero 0,4308 gr. di Ag I.

In 100 parti:

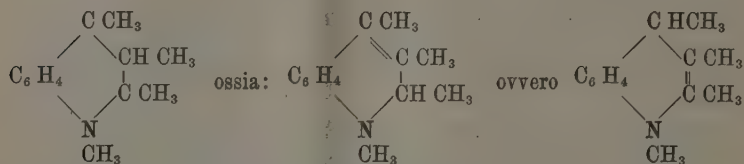
trovato			calcolato per	
I	II	III	1 gruppo alcoolico	2 gruppi alcoolici
7,11	6,53	8,05	4,76	9,52

Il composto ora descritto avrebbe dovuto prestarsi a decidere la questione, se il joduro alcoolico, che si elimina per riscaldamento, provenisse dal radicale imminico o da un gruppo alcoolico staccatosi nella trasformazione del prodotto idrochinolinico in composto indolico. Nel caso attuale all'imminico doveva trovarsi il metile, mentre il radicale etilico era entrato nell'anello indolico per trasformare il trimetilindolo in una base omologa alla diidrotrimetilchinolina. Queste, come altre analoghe esperienze, che noi abbiamo fatto in seguito ad un gentile invito del chiarissimo dott. I. Herzig, non ci dettero però risultati decisivi.

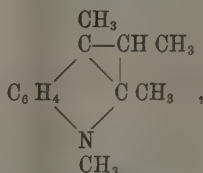
(¹) Monatshefte für Chemie, vol. 15, pag. 613.

Distillando in bagno di lega da saldare il jodidrato ora descritto abbiamo ottenuto una quantità di joduro alcoolico troppo piccola per poter risolvere la questione in modo sicuro ed anche il prodotto indolico (1 gr. da 15 gr. di jodidrato) era troppo scarso per riconoscerne la composizione. La reazione sembra essere assai complessa e lo è certamente assai più che nel caso del jodidrato di trimetildiidrochinolina.

Secondo il modo come venne fin ora interpretata la formazione delle basi idrochinoliniche provenienti dagli indoli, all'alcaloide ottenuto dal trimetilindolo per azione del joduro di etile avrebbe dovuto spettare una delle seguenti formule:



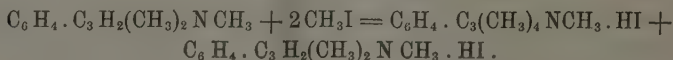
oppure secondo le vedute ultimamente esposte ⁽¹⁾:



e ciò perchè, seguendo la supposizione di E. Fischer e Steche ⁽²⁾, era da presumersi che in questo caso fosse il gruppo etilico quello che direttamente determinava la metamorfosi chinolinica dell'anello indolico.

La costituzione della nuova base non può essere invece interpretata in questo modo per le seguenti ragioni.

Prima di tutto vogliamo ricordare che la diidrotrimetilchinolina dà origine per azione del joduro di metile ad una base pentametilata, descritta qualche anno fa da Zatti e Ferratini ⁽³⁾. In questo processo però, oltre al jodidrato della pentametildiidrochinolina, si forma anche il jodidrato dell'alcaloide primitivo, per cui si ha l'uguaglianza:

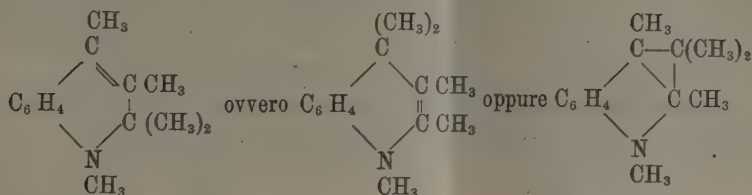


⁽¹⁾ Questi Rendiconti, serie 5^a, vol. V, II, pag. 50.

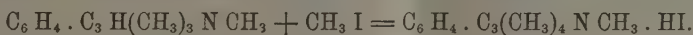
⁽²⁾ Liebig's Annalen der Chemie, 242, pag. 359.

⁽³⁾ Gazzetta chimica, 20, 711 e 21, 325.

Alla pentametildiidrochinolina sarebbe poi da attribuirsi, secondo le vedute fin qui in uso, una delle seguenti formule:



Ora è chiaro che così stando le cose, la base proveniente dal trimetilindolo, che si sarebbe detta una tetrametildiidrochinolina, avrebbe dovuto dare direttamente per azione del joduro di metile, e senza la formazione d'altri prodotti, la pentametildiidrochinolina di Zatti e Ferratini:



Inoltre poi, ammettendo che il *joduro d'isopropile* avesse un'azione analoga a quella dei joduri metilico ed etilico, era da supporre, che il primo trasformasse il trimetilindolo direttamente nel jodidrato di pentametildiidrochinolina, se a questa base poteva essere attribuita l'ultima delle tre soprantanti formule.

Noi abbiamo trovato che nè l'una, nè l'altra delle due reazioni ha corrisposto a queste supposizioni.

La così detta tetrametildiidrochinolina si comporta nella metilizzazione come la trimetildiidrochinolina, dando cioè il jodidrato della base impiegata, più quello del prodotto di ulteriore metilazione. Evidentemente dunque anche nella base proveniente dal trimetilindolo per azione del joduro etilico vi sono *due* atomi di idrogeno, che possono essere sostituiti dal metile. L'esperienza relativa venne eseguita nel seguente modo. Dal jodidrato sopradescritto venne posto l'alcaloide in libertà; esso è un olio privo di colore, che all'aria arrossa prontamente; a 21 mm. di pressione bolle a 128-130°. Scaldato con joduro di metile in eccesso in tubo chiuso per 3 ore a 100°, si converte in un ammasso di cristalli, i quali, dopo avere eliminato il joduro alcoolico, vennero sciolti nell'alcool bollente.

La parte meno solubile del prodotto, si separa tosto per raffreddamento e può essere ottenuta facilmente allo stato di perfetta purezza con ulteriori cristallizzazioni. Essa fonde a 229° ed è in tutto identica al jodidrato descritto più sopra.

0,2154 gr. di sostanza dettero 0,3910 gr. di CO_2 e 0,1220 gr. di H_2O .

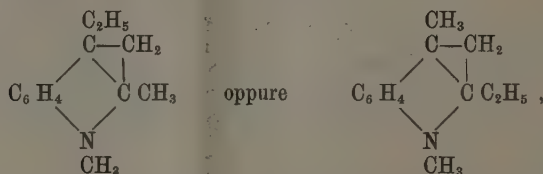
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NI}$
C	49,52	49,52
H	6,29	5,71

Nei liquidi che restano indietro, dopo avere separato questo jodidrato, è contenuta un'altra sostanza assai alterabile, che si ottiene per trattamento con etere. Questo nuovo sale è però di così difficile purificazione, anche per la sua grande solubilità nell'alcool, che stante la poca quantità di materiale di cui disponevamo, non lo abbiamo potuto studiare ulteriormente.

L'azione del joduro d'isopropile sul trimetilindolo dà un prodotto molto alterabile, che, per la stessa ragione, non venne fin ora studiato.

Queste reazioni dimostrano che nella metamorfosi prodotta dal joduro d'etile sul trimetilmetilindolo, non è il radicale etilico che determina direttamente la trasformazione dell'anello pirrolico in piridico. Accettando le formule proposte ultimamente da me e dal dott. Piccinini si potrebbe perciò dare alla nuova base la seguente costituzione:

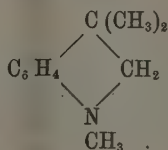


ed in queste formule sono contenuti i due atomi d'idrogeno sostituibili dal metile, come lo richiedono le esperienze ora menzionate.

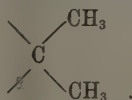
Io vorrei però in questa occasione esporre brevemente un altro concetto diretto a spiegare i fatti descritti in questa Nota e massime quelli contenuti nel lavoro eseguito assieme al dott. Piccinini.

La ragione principale per cui le formule di E. Fischer e di Ferratini dovettero abbandonarsi, sta nelle relazioni che si sono scoperte fra la base indolica idrogenata e la trimetilindolina.

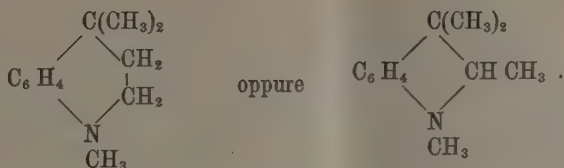
Accettando per questa la costituzione:



si dovette ammettere anche nella base idrogenata proveniente dagli indoli la presenza del gruppo:

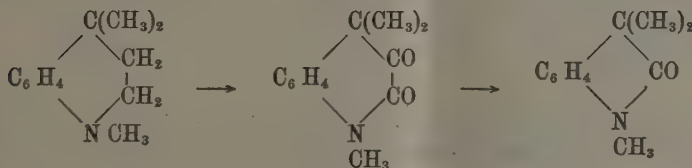


Io credo però che quest'ultima possa presentemente essere rappresentata ugualmente bene tanto con una che con l'altra delle due seguenti formule:



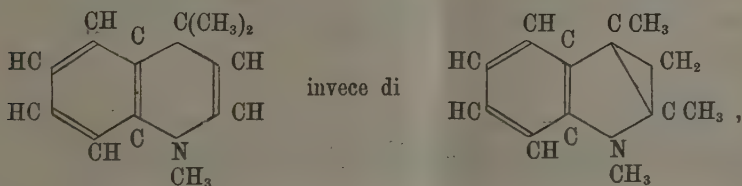
In entrambi i casi la base proveniente dal trimetilindolo sarebbe l'omologo diretto della $n\beta\beta$ -trimetilindolina, soltanto che nel secondo si tratterebbe di una omologia ordinaria, nel primo invece d'un'omologia nucleare. Si sa però che sui caratteri chimici di un composto tale differenza di costituzione non esercita quasi nessuna influenza.

La formula chinolinica spiegherebbe, è vero, meno facilmente la formazione del $n\beta\beta$ -trimetilindolinone, ma del resto un passaggio come il seguente:



non è del tutto improbabile, massime se si ammette che nell'ossidazione l'anello si apra, per la formazione di carbossili, per poi richiudersi nuovamente.

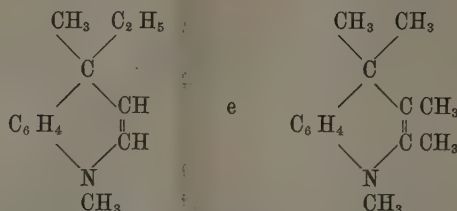
Accettando per la base indolica idrogenata la formula della $n\gamma\gamma$ -trimetiltetraidrochinolina, ne viene per l'alcaloide primitivo, la trimetildiidrochinolina, la seguente:



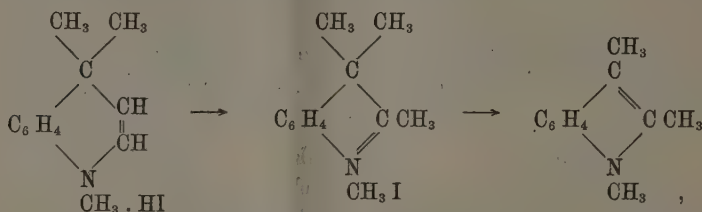
che è la formula ultimamente proposta.

Presentemente non è possibile decidere quale di queste due formule sia da preferirsi e su ciò porteranno nuova luce le ulteriori ricerche.

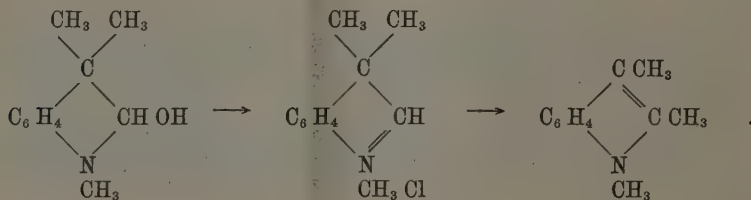
Secondo la prima delle due formule, la base ottenuta dal trimetilindolo per azione del joduro d'etile e la pentametildiidrochinolina sarebbero da scriversi nel seguente modo:



In fine, alla scissione del jodidrato di diidrotrimetilchinolina potrebbe darsi la seguente interpretazione:



tenendo conto che l'idrato di trimetilindolina dà, secondo le esperienze di Brunner, il trimetilindolo per ebollizione con acido cloridrico:



Naturalmente anche colla formola trimetilenica si spiega facilmente la trasformazione in trimetilindolo del jodidrato di diidrotrimetilchinolina.

G. CIAMICIAN.

Meccanica. — *Sul moto dei sistemi con tre gradi di libertà.*

Nota di T. LEVI-CIVITA, presentata dal Socio BELTRAMI.

Oggetto di questa Nota si è lo studio dei sistemi materiali S a legami indipendenti dal tempo e con tre gradi di libertà, per cui, quando non agiscono forze, sussistono i tre integrali delle aree. Io mostrerò che tali ipotesi permettono di caratterizzare la natura della forza viva T e conducono a sta-

bilire che, mediante una opportuna scelta di coordinate lagrangiane, T è certamente riducibile:

o alla forma propria di un corpo rigido con un punto fisso;

o alla forma $\frac{1}{2} H^2 (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) \cdot \{ x_1'^2 + x_2'^2 + x_3'^2 \}$.

Se ne deduce che, anche quando agiscono forze, la dinamica dei sistemi S sopra indicati equivale:

nel primo caso, identicamente, come è manifesto, alla dinamica di un corpo rigido intorno ad un suo punto, supposto fisso;

nel secondo caso (e nell'ipotesi che l'energia totale del sistema sia costante), *a meno di quadrature*, alla dinamica di un punto materiale.

Quest'ultima asserzione sarà giustificata a suo tempo in modo diretto; non lascio però di rilevare che essa si collega alla teoria generale delle trasformazioni delle equazioni dinamiche.

1. Sia un sistema S , di punti materiali (x, y, z) , soggetto a legami indipendenti dal tempo, i quali limitino a tre gradi la sua libertà, di guisa che se ne possa individuare una posizione mediante tre coordinate lagrangiane. Si supponga di più che la natura dei vincoli sia tale da lasciare sussistere, quando non agiscono forze, i tre integrali delle aree:

$$(1) \sum m(yz' - zy') = \text{cost}, \sum m(zx' - xz') = \text{cost}, \sum m(xy' - yx') = \text{cost}.$$

La forza viva del sistema S sarà espressa in coordinate lagrangiane da una forma differenziale

$$T = \frac{1}{2} \sum_{r,s} a_{rs} q'_r q'_s,$$

sulla cui natura dobbiamo ora intrattenerci.

Introducendo al solito le variabili $p_i = \frac{\partial T}{\partial q'_i}$ ($i = 1, 2, 3$), coniugate delle q'_i , si avranno per gli integrali (1) certe espressioni lineari ed omogenee nelle p :

$$(2) Z_1 f = \sum_r A_{1r} p_r = \text{cost}, Z_2 f = \sum_r A_{2r} p_r = \text{cost}, Z_3 f = \sum_r A_{3r} p_r = \text{cost},$$

dei cui coefficienti A nulla si può ancora affermare. Tuttavia, provenendo per ipotesi $Z_1 f$, $Z_2 f$, $Z_3 f$ dagli integrali delle aree, si ha per le funzioni alternate ⁽¹⁾:

$$(3) (Z_1 Z_2) f = -Z_3 f, (Z_2 Z_3) f = -Z_1 f, (Z_3 Z_1) f = -Z_2 f.$$

(¹) Si cfr., per taluna notizia in proposito, le Note: *Sul moto di un corpo rigido intorno ad un punto fisso*, pubblicate testè in questi Rendiconti (§ 2).

Inoltre, riguardando le forme Z_1f , Z_2f , Z_3f come simboli di trasformazioni infinitesime, ciascuna di esse sarà ammessa dalla forza viva T del sistema materiale S ⁽¹⁾, e complessivamente, in causa delle (3), costituiranno un gruppo Γ_3 , a tre parametri, (perchè, come vedremo, le Zf non possono essere legate da relazioni lineari a coefficienti *costanti*), il quale trasforma T in sè stessa.

Ciò posto, notiamo in primo luogo che le forme Z_1f , Z_2f , Z_3f possono non essere tutte e tre indipendenti; per altro due almeno sono tali. Qualora infatti si avesse per es:

$$Z_2f = \lambda Z_1f, \quad Z_3f = \pi Z_1f,$$

si dedurrebbe dalle (3):

$$Z_1\lambda \cdot Z_1f = -\pi Z_1f, \quad (\lambda Z_1\pi - \pi Z_1\lambda) Z_1f = -Z_1f, \quad Z_1\pi \cdot Z_1f = \lambda Z_1f,$$

e quindi:

$$Z_1\lambda = -\pi, \quad \lambda Z_1\pi - \pi Z_1\lambda = -1, \quad Z_1\pi = \lambda,$$

ossia anche:

$$\lambda^2 + \pi^2 = -1,$$

il che è assurdo, poichè λ e π dovrebbero in ogni caso, come Z_1f , Z_2f , Z_3f , essere funzioni essenzialmente reali.

Ci restano pertanto due soli casi da esaminare:

I. Le forme Zf sono tutte e tre indipendenti.

II. Due Zf sono indipendenti, la terza essendone una combinazione lineare.

2. Nella prima ipotesi, cui ora vogliamo riferirci, il gruppo Γ_3 , generato dalle Zf , riesce transitivo ed è quindi, come si sa ⁽²⁾, simile ad ogni altro gruppo isomorfo pure transitivo e nello stesso numero di variabili. In particolare possiede questa proprietà il gruppo G_3 spettante alla forza viva di un corpo rigido ⁽³⁾, le cui trasformazioni infinitesime (assumendo come coordinate lagrangiane i parametri di Rodrigues) possono essere scritte:

$$\begin{aligned} Y_1f &= \frac{1}{2} \left\{ (1 + y_1^2) p_1 + (-y_3 + y_1 y_2) p_2 + (y_2 + y_1 y_3) p_3 \right\} \\ Y_2f &= \frac{1}{2} \left\{ (y_3 + y_1 y_2) p_1 + (1 + y_2^2) p_2 + (-y_1 + y_2 y_3) p_3 \right\} \\ Y_3f &= \frac{1}{2} \left\{ (-y_2 + y_1 y_3) p_1 + (y_1 + y_2 y_3) p_2 + (1 + y_3^2) p_3 \right\}. \end{aligned}$$

I gruppi Γ_3 e G_3 sono dunque *simili*; esiste cioè un cambiamento di variabili:

$$(4) \quad q_1 = f_1(y_1, y_2, y_3), \quad q_2 = f_2(y_1, y_2, y_3), \quad q_3 = f_3(y_1, y_2, y_3),$$

(1) Ibidem, § 1.

(2) Lie, *Theorie der Transformationsgruppen*, B. I, Theor. 64, pag. 340.

(3) *Sul moto di un corpo rigido intorno ad un punto fisso*, § 2.

(la cui ricerca esige al più l'integrazione del sistema completo $Z_{if} + Y_{if} = 0$ ($i = 1, 2, 3$)), che fa passare dalle trasformazioni infinitesime $Z_1 f, Z_2 f, Z_3 f$ alle $Y_1 f, Y_2 f, Y_3 f$; anzi, per essere le $Y f$ legate da relazioni identiche alle (3), si può asserire che le (4) trasformano ordinatamente $Z_1 f$ in $Y_1 f$, $Z_2 f$ in $Y_2 f$, $Z_3 f$ in $Y_3 f$. La forza viva T , espressa per le nove variabili y , diverrà: $T = \frac{1}{2} \sum_{rs}^3 b_{rs} y'_r y'_s$, le b essendo certe funzioni delle y , che ci verrà fatto ben presto di caratterizzare, valendoci della circostanza che la forma quadratica $\frac{1}{2} \sum_{rs}^3 b_{rs} y'_r y'_s$ deve ammettere tutte le trasformazioni del gruppo G_3 . Questa proprietà fondamentale di T si può esprimere, dicendo che $T = \frac{1}{2} \sum_{rs}^3 b_{rs} y'_r y'_s$ è un invariante del gruppo G_3 , esteso alle velocità $\frac{dy_i}{dt}$, ossia, come è ben noto, integrale di un certo sistema completo:

$$(5) \quad \bar{Y}_1 f = 0, \quad \bar{Y}_2 f = 0, \quad \bar{Y}_3 f = 0$$

(con tre equazioni *distinte* e sei variabili indipendenti), che ometto, per brevità, di scrivere distesamente, osservando invece addirittura che le tre funzioni:

$$I_1 = \frac{2}{\tau^2} \{ y'_1 + y_3 y'_2 - y_2 y'_3 \}, \quad I_2 = \frac{2}{\tau^2} \{ y'_2 + y_1 y'_3 - y_3 y'_1 \}, \\ I_3 = \frac{2}{\tau^2} \{ y'_3 + y_2 y'_1 - y_1 y'_2 \},$$

dove è $\tau^2 = 1 + y_1^2 + y_2^2 + y_3^2$, costituiscono una terna di integrali indipendenti del sistema ⁽¹⁾, talchè T dev'essere una funzione dei soli argomenti I_1, I_2, I_3 . Siccome le I sono lineari e omogenee nelle x' , si avrà identicamente:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{rs}^3 b_{rs} y'_r y'_s = \frac{1}{2} \sum_{rs}^3 C_{rs} I_r I_s,$$

le C_{rs} essendo costanti il cui determinante:

$$\sum \pm C_{11} C_{22} C_{33} = \frac{\sum \pm b_{11} b_{22} b_{33}}{\frac{8}{\tau^6} \begin{vmatrix} 1 & y_3 - y_2 \\ -y_3 & 1 & y_1 \\ y_2 - y_1 & & 1 \end{vmatrix}} = \frac{\tau^4}{8} \sum \pm b_{11} b_{22} b_{33}$$

è positivo.

(1) Si può accertarsene tanto mediante diretta verifica, quanto, e più comodamente, notando che la forza viva di un corpo rigido:

$$\frac{2}{\tau^2} \{ A(y'_1 + y_3 y'_2 - y_2 y'_3)^2 + B(y'_2 + y_1 y'_3 - y_3 y'_1) + C(y'_3 + y_2 y'_1 - y_1 y'_2)^2 \}$$

ammette il gruppo G_3 , per modo che, *qualunque sieno i valori delle costanti A, B, C* , il trinomio precedente è integrale delle (5). Ciò implica appunto che separatamente I_1, I_2, I_3 sieno integrali.

È facile ora passare alla forma definitiva di T, eseguendo sulle variabili y una sostituzione ortogonale a coefficienti costanti. Poniamo per ciò:

$$(6) \quad y_r = \sum_p \alpha_{rp} x_p \quad , \quad (r = 1, 2, 3)$$

$$x^2 = 1 + y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 = 1 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = \sigma^2 \quad ,$$

$$J_1 = \frac{2}{\sigma^2} (x_1' + x_3 x_2' - x_2 x_3') \quad , \quad J_2 = \frac{2}{\sigma^2} (x_2' + x_1 x_3' - x_3 x_1') \quad ,$$

$$J_3 = \frac{2}{\sigma^2} (x_3' + x_2 x_1' - x_1 x_2') \quad .$$

Si verifica immediatamente che fra le I e le J passano le stesse relazioni che fra le y e le x , ossia:

$$I_r = \sum_p \alpha_{rp} J_p \quad , \quad (r = 1, 2, 3)$$

e da queste segue senz'altro (col noto procedimento, che equivale geometricamente a riferire l'ellissoide $\sum_{rs} C_{rs} I_r I_s = 1$ ai suoi assi) che T può essere ricondotta alla forma propria del corpo rigido:

$$T = \frac{1}{2} \{ A J_1^2 + B J_2^2 + C J_3^2 \}$$

$$= \frac{2}{\sigma^4} \{ A (x_1' + x_3 x_2' - x_2 x_3')^2 + B (x_2' + x_1 x_3' - x_3 x_1')^2 + C (x_3' + x_2 x_1' - x_1 x_2')^2 \} \quad .$$

3. Se delle forme Zf due soltanto sono indipendenti, potremo sempre, per la simmetria delle (3), riguardare tali $Z_1 f$ e $Z_2 f$, e porre:

$$Z_3 f = \mu Z_1 f + \nu Z_2 f. \text{ Avremo le identità:}$$

$$(Z_2 Z_3) f = -Z_1 f = \{ Z_2 \mu + \mu^2 \{ Z_1 f + \{ Z_2 \nu + \mu \nu \{ Z_2 f \} ,$$

$$(Z_3 Z_1) f = -Z_2 f = -\{ Z_1 \mu - \mu \nu \{ Z_1 f - \{ Z_1 \nu - \nu^2 \{ Z_2 f \} ,$$

le quali, per l'indipendenza di $Z_1 f$, $Z_2 f$, danno:

$$(7) \quad Z_2 \mu + \mu^2 = -1 \quad , \quad Z_2 \nu + \mu \nu = 0 \quad , \quad Z_1 \mu - \mu \nu = 0 \quad , \quad Z_1 \nu - \nu^2 = 1 \quad .$$

Di qua si deduce che le quantità *reali* μ e ν sono funzioni indipendenti delle variabili q_1 , q_2 , q_3 e quindi in particolare che nessuna di esse è costante. Difatti, qualora passasse fra μ e ν una relazione $\psi(\mu, \nu) = 0$, indipendente dalle q , si potrebbe risolvere l'equazione $\psi(\mu, \nu) = 0$ rispetto ad uno almeno dei due argomenti μ o ν e porre per es.: $\nu = \omega(\mu)$; le (7) diverrebbero allora:

$$Z_2 \mu + \mu^2 = -1 \quad , \quad \omega'(\mu) Z_2 \mu + \mu \omega(\mu) = 0 \quad , \quad Z_1 \mu - \mu \omega(\mu) = 0 \quad ,$$

$$\omega'(\mu) Z_1 \mu - \omega^2(\mu) = 1 \quad ,$$

donde:

$$1 + \mu^2 + \omega^2(\mu) = 0 ,$$

il che è assurdo.

Dopo ciò si conclude che le trasformazioni infinitesime Z_1f, Z_2f, Z_3f , sono anche in questo caso indipendenti e generano quindi un gruppo Γ'_3 a tre parametri (intransitivo), che dico essere simile al gruppo G'_3 , le cui trasformazioni infinitesime sono:

$$Y_1f = y_2p_3 - y_3p_2 , \quad Y_2f = y_3p_1 - y_1p_3 , \quad Y_3f = y_1p_2 - y_2p_1 ,$$

legate, come le Zf , da relazioni del tipo (3).

Per la dimostrazione, basterà notare che le condizioni generali di similitudine fra due gruppi di trasformazioni ⁽¹⁾ sono soddisfatte nel caso nostro, poichè G'_3 ha la medesima struttura di Γ'_3 e, delle sue trasformazioni infinitesime Yf , Y_1f e Y_2f sono indipendenti, mentre Y_3f risulta tale combinazione lineare $-\frac{y_1}{y_3}Y_1f - \frac{y_2}{y_3}Y_2f$ delle prime due, che, avuto riguardo alle cose dette, le equazioni: $\mu = -\frac{y_1}{y_3}$, $\nu = -\frac{y_2}{y_3}$ sono compatibili e si possono risolvere tanto rispetto a due delle variabili q , quanto rispetto a due delle variabili y .

Esiste adunque un cambiamento di variabili: ⁽²⁾

$$(8) \quad q_1 = \varphi_1(y_1, y_2, y_3), \quad q_2 = \varphi_2(y_1, y_2, y_3), \quad q_3 = \varphi_3(y_1, y_2, y_3),$$

atto a far passare dalle trasformazioni infinitesime Z_1f, Z_2f, Z_3f alle Y_1f, Y_2f, Y_3f rispettivamente.

Indicando con $\frac{1}{2} \sum_{r,s}^3 \beta_{rs} y'_r y'_s$ l'espressione della forza viva T , dopo eseguita la trasformazione (8), si osserverà, come nel caso precedente, che $\frac{1}{2} \sum_{r,s}^3 \beta_{rs} y'_r y'_s$ deve essere un invariante del gruppo G'_3 (esteso alle velocità) e quindi, come si verifica senza difficoltà, una funzione dei soli argomenti $y_1^2 + y_2^2 + y_3^2, y_1'^2 + y_2'^2 + y_3'^2, y_1y'_1 + y_2y'_2 + y_3y'_3$: Se ne conclude che la più generale espressione di T è:

$$T = \frac{1}{2} \left[K^2(y_1^2 + y_2^2 + y_3^2) \cdot \{ y_1'^2 + y_2'^2 + y_3'^2 \} + K_1^2(y_1^2 + y_2^2 + y_3^2) \{ y_1y'_1 + y_2y'_2 + y_3y'_3 \}^2 \right] ,$$

⁽¹⁾ Lie, *Theorie* ecc. B. I, Theor. 65, pag. 353-354.

⁽²⁾ In questo caso se ne hanno infiniti, che si possono ottenere (Lie, loco citato, § 91)

ponendo $\mu = -\frac{y_1}{y_3}$, $\nu = -\frac{y_2}{y_3}$ e $y_1^2 + y_2^2 + y_3^2$ eguale all'integrale generale del sistema completo $Z_1f = 0, Z_2f = 0$: Tale ricerca esige in fondo, come si vede subito, al più l'integrazione di una equazione differenziale ordinaria.

K e K_1 designando funzioni non ulteriormente determinabili dell'argomento indicato $y_1^2 + y_2^2 + y_3^2$.

Col porre:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} y_1 = \varrho \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y_2 = \varrho \sin \vartheta \sin \varphi, \quad y_3 = \varrho \cos \vartheta, \\ \int_{r=e}^{\sqrt{K^2(\varrho^2) + \varrho^2 K_1(\varrho^2)}} \frac{d\varrho}{\varrho K(\varrho)}, \quad H^2(r^2) \cdot r^2 = K^2(\varrho^2) \cdot \varrho^2, \end{array} \right.$$

il precedente valore di T si semplifica notevolmente e diviene:

$$T = \frac{1}{2} H^2(r^2) \{ r'^2 + r^2 \vartheta'^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \varphi'^2 \},$$

dopo di che, facendo:

$$(10) \quad x_1 = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad x_2 = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad x_3 = r \cos \vartheta,$$

otteniamo la forma definitiva:

$$T = \frac{1}{2} H^2(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) \{ x_1'^2 + x_2'^2 + x_3'^2 \},$$

la quale differisce solo per il fattore H^2 da quella spettante alla forza viva di un punto materiale nello spazio ordinario.

È facile però riconoscere che la dinamica di un sistema S di forza viva T , quando esiste un potenziale e l'energia è una costante data (ciò, che *fisicamente* non costituisce restrizione), equivale, a meno di quadrature, alla dinamica del punto materiale. Infatti le equazioni del moto pel sistema in questione, se si dica V la funzione delle forze (dipendente soltanto dalle coordinate), saranno:

$$(11) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial x_i'} = \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{\partial V}{\partial x_i} \quad (i = 1, 2, 3)$$

e sussisterà l'integrale delle forze vive:

$$(12) \quad T + V = E.$$

Sostituendo alla variabile indipendente t una nuova variabile t_1 , definita da:

$$dt_1 = \frac{dt}{H^2(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)},$$

e avendo riguardo alla (12), le equazioni (11) si possono scrivere:

$$\frac{d^2 x_i}{dt_1^2} = (V + E) \frac{\partial H^2}{\partial x_i} + H^2 \frac{\partial V}{\partial x_i} = \frac{\partial \{ H^2(V + E) \}}{\partial x_i}, \quad (i = 1, 2, 3)$$

ond'è manifesto che il moto del sistema S, sollecitato da forze provenienti dal potenziale V e dotato di una energia totale E, ammette, nello spazio rappresentativo (x_1, x_2, x_3) le stesse traiettorie, spettanti al moto di un punto materiale, soggetto al potenziale $H^2(V+E)$ e di energia nulla.

Note le traiettorie, la determinazione completa delle leggi del moto si raggiunge mediante una quadratura.

Per avere un esempio (oltre quello del punto materiale) di un sistema, con tre gradi di libertà, per cui, quando non agiscono forze, sussistono i tre integrali delle aree, (funzionalmente) non indipendenti, si può pensare al sistema di due punti materiali, collegati tra loro rigidamente, e costretti a rimanere allineati coll'origine delle coordinate.

Fisica. — *Risultati delle misure fatte per la determinazione sperimentale della direzione di un campo magnetico uniforme dall'orientazione del magnetismo da esso indotto.* Nota del dott. G. FOLGHERAITER, presentata dal Socio BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Sulla durata delle scariche elettriche rallentate nel campo magnetico.* Nota del dott. FELICE MASTRICCHI ⁽¹⁾, presentata dal Socio BLASERNA.

L'influenza esercitata dal magnetismo sulle scariche elettriche ha fornito argomento di studio a vari sperimentatori, molti dei quali si sono in special modo occupati delle deviazioni che esse subiscono sotto l'influenza del campo magnetico.

Spottiswood ⁽²⁾ inoltre trovò che per l'azione di un forte magnete sulla scintilla che si produce nell'interruzione di un circuito metallico, percorso da una corrente d'induzione, l'intensità di questa corrente, misurata con un galvanometro, diminuisce tanto più quanto maggiore è l'allontanamento dell'arco dagli elettrodi, ossia che in tal caso il fenomeno si manifesta come un aumento di resistenza del circuito. Anche pel caso di gas rarefatti, recentemente, alla stessa conclusione sono venuti il prof. Righi ⁽³⁾ nella Me-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica della R. Università di Palermo, ottobre 1895.

(2) Nature, T. 25, p. 539 (1882); Beibl., T. 6, p. 814.

(3) Acc. delle scienze di Bologna, 27 aprile 1890; Rend. della R. Acc. dei Lincei, vol. VI, p. 81; v. Cimento, V. 30, p. 202.

memoria *Sulla convezione fotoelettrica* e i sigg. Elster e Geitel⁽¹⁾ nella Memoria *Sull'azione del magnetismo sulle scariche nei gas rarefatti*.

Il prof. Righi dice: « sembra che le particelle gassose che trasportano » l'elettricità incontrino una speciale resistenza a muoversi nel campo magnetico, come se si trattasse di masse conduttrici in moto, nelle quali si « sviluppano le correnti di Foucault ».

I sigg. Elster e Geitel ammettono che nel campo magnetico il gas soffra una deviazione elettrodinamica delle sue linee di corrente, ciò che corrisponde, come essi dicono, ad un aumento della resistenza alla scarica.

La deviazione accennata ed il suddetto aumento di resistenza, mi sembrò dovessero influire sulla durata della scarica elettrica, e volli verificare se tale durata venisse infatti a mutare col variare dell'intensità del campo magnetico nel quale la scarica si produce.

Le mie esperienze consistevano nel misurare la durata della scarica di un condensatore fra due elettrodi ad una data distanza fra loro, prima in un campo magnetico molto debole (campo terrestre), e poi in un campo molto più intenso cioè fra i poli assai vicini di una potente elettrocalamita. Queste esperienze si limitarono al solo caso che la scarica avveniva nel piano equatoriale dell'elettrocalamita ed era più o meno rallentata.

Per misurare la durata della scarica elettrica, adoperai il metodo impiegato dai sigg. Donders e Nyland⁽²⁾, che consisteva nel far passare la corrente di scarica fra una punta attaccata all'estremo di un rebbo di un elettrodiapason vibrante ed un cilindro metallico che girava avanzando continuamente lungo l'asse, e ricoperto da un sottile foglio di carta affumicata, sulla quale, non solo la punta segnava le sue oscillazioni, ma la scintilla lasciava anche una traccia nettamente visibile. Se il circuito di scarica era tutto metallico, tale traccia era costituita da un forellino circolare, circondato da una aureola biancastra; ma se si introduceva nel circuito una forte resistenza, p. es. un tubo con acqua, la traccia in parola risultava da una serie non interrotta di scariche parziali, vicinissime fra loro, e che si allontanavano l'una dalla successiva tanto più, quanto più grande era la resistenza del circuito e più piccola la capacità del condensatore e la distanza esplosiva.

Nel circuito di scarica si avevano due interruzioni e quindi due scintille; l'una, la maggiore, fra gli elettrodi di un micrometro a scintille, introdotto nel campo magnetico variabile; e l'altra, molto piccola, fra il cilindro girante e la punta scrivente.

Dal numero di oscillazioni segnate sulla carta affumicata, alle quali era sovrapposta la traccia della scarica, si ricavava la durata di quest'ultima.

⁽¹⁾ Wied Ann., T. 41, p. 175 (1890).

⁽²⁾ V. Wiedemann, *Die Lehre v. d. Elektrizität*, Bd. IV B, p. 686.

L'elettromotore era una macchina di Holtz a 4 dischi, colla quale si caricava una batteria di 18 o 36 grandi bottiglie (50 cm. di altezza e 13 di diametro), riunite in due gruppi in cascata, colle armature di mezzo alla terra.

Una delle armature estreme della batteria era rilegata da un filo conduttore ad una serie di tubi con acqua (mm. 4 di diam. int.) lunghi cm 10, 20, 50, 100 e che poteva tutta o in parte, a volontà, facilmente includersi o escludersi dal circuito. Questa era poi alla sua volta in comunicazione con una delle palline del micrometro a scintille, posto in modo che la scarica avvenisse nel piano equatoriale di una grande elettrocalamita di Faraday.

L'altra armatura estrema della batteria era rilegata all'elettrodiapason sopracceunato, mentre il cilindro girante era in comunicazione metallica coll'altra pallina del micrometro a scintille.

Il cilindro girante di ottone, della lunghezza di 25 cm. e del diametro di 8 cm., era portato da una vite assiale del passo di 3 mm. che girava entro madreviti sostenute da colonne isolate sopra una grossa lastra di ebanite. Alla stessa lastra di ebanite era fissato l'elettrodiapason mercè un pezzo a slitta che poteva muoversi con una vite micrometrica, la quale permetteva così di avvicinare convenientemente la punta di platino del diapason alla carta affumicata.

Un motore elettromagnetico Siemens imprimeva al cilindro un movimento sensibilmente uniforme: mercè una resistenza variabile introdotta nel circuito dell'induttore, poteva farsi avanzare il cilindro, con la velocità necessaria per aversi sullo stesso foglio di carta affumicata le tracce di parecchie scariche, delle quali alcune senza ed altre col campo della elettrocalamita. Nelle prime esperienze fu tenuto conto della polarità magnetica di questa, e invertendo la direzione della corrente magnetizzante si ottenevano sullo stesso foglio tracce delle scariche nei due campi inversi; ma in seguito, avendo constatato che nei due casi non si aveva alcuna differenza nella durata della scarica, non si tenne più conto della polarità della elettrocalamita relativamente alla direzione della scarica.

Per ottenere che le scariche si producessero sempre fra i medesimi punti delle palline di ottone, queste erano forate diametralmente e nei fori passavano delle asticciuole a vite dello stesso metallo, infisse nei sostegni isolanti e le quali terminavano con delle superficie di platino di 2 mm. di diametro, ben pulite, che venivano a far parte della superficie sferica delle palline quando queste erano avvitate alle asticciuole.

Le palline venivano fortemente paraffinate prima di essere avvitate alle asticciuole, tra i cui estremi solamente perciò potevano avvenire le scariche. Per ottenere ciò anche meglio, sulla paraffina di ciascuna pallina era attaccato un dischetto di mica con foro del diametro uguale a quello delle superficie di platino da cui si lasciava partire la scarica.

Dalle esperienze fatte con questa disposizione, è risultato che crescendo molto l'intensità del campo magnetico, l'apparenza della traccia lasciata

dalla scarica sulla carta del cilindro girante non muta; solamente occupa un numero minore di oscillazioni tracciate dalla punta vibrante, il che significa che la durata della scarica diminuisce col crescere della intensità del campo magnetico in cui la si fa avvenire.

Nel quadro seguente, in cui sono riassunti i risultati di varie esperienze, indicano: R la lunghezza in cm. del tubo di resistenza con acqua; D la distanza in mm. fra le palline del micrometro; B il numero delle bottiglie; N e N' i numeri delle V.D. dell'elettrodiapason (250 V.D. per secondo) alla cui traccia, sulla carta del cilindro girante, si sovrapponevano le tracce delle scariche prodotte rispettivamente nel campo terrestre o nel campo dell'elettrocalamita.

Per tutte le esperienze, la distanza fra i poli a facce piane di quest'ultima era di 25 mm. e la corrente magnetizzante di 15 ampères.

TABELLA I.

R	D	B	N	N'
50	10	36	19.6	10.2
"	"	18	9.7	5.4
"	5	18	7.0	3.9
100	10	36	30.7	17.8
"	"	18	14.0	8.2
"	5	18 ⁽¹⁾	19.6	14.6

Dai numeri sopra riportati si vede nettamente che la scarica elettrica ha in un forte campo magnetico, una durata molto minore che nel campo terrestre.

Per studiare più in particolare questo fenomeno, esaminai se col crescere dell'intensità del campo, avvi variazione del potenziale di scarica e della quantità di elettricità che passa per ciascuna scintilla. Per il primo esame mi servii di due metodi: a) Aggiunsi in derivazione al primo, e lontano dall'elettrocalamita, un secondo spinterometro, le cui palline erano a tale distanza fra loro che nel campo terrestre la scintilla scoccava or nell'uno, or nell'altro dei due apparecchi indifferentemente; chiudendo il circuito magnetizzante dell'elettrocalamita, le scintille continuavano a passare come prima indifferentemente or tra l'una e or tra l'altra coppia di palline. b) Misurai direttamente il potenziale di scarica servendomi dell'elettrometro Righi; le deviazioni osservate, delle quali alcune trascrivo nella tabella seguente,

(¹) Scariche intermittenti.

mostrano chiaramente che il potenziale rimane costante sia che le scariche avvengano nel campo terrestre o in un forte campo magnetico.

TABELLA II.

$$B = 36, D = 10$$

R = 0		R = 10		R = 50	
C. terrestre	C. elettrocal.	C. terrestre	C. elettrocal.	C. terrestre	C. elettrocal.
60	57	60	58	59	57
58	60	60	58	59	58
61	65	60	58	58	56
67	63	59	55	56	55
64	63	55	58	52	53
63	63	55	57	54	55
Medie		Medie		Medie	
62.1	61.8	58.1	57.3	55.6	56.3

Per esaminare se le quantità di elettricità che si neutralizzano per ciascuna scarica variino col campo magnetico nel quale la scarica avviene, bastava misurare la quantità di elettricità che dopo ciascuna scintilla bisognava rifornire alla batteria per avere una nuova scarica, ovvero il tempo T che intercedeva fra due scariche successive, quando la macchina funzionava in modo da fornire quantità di elettricità costante in tempi eguali ed invariate restavano le condizioni di isolamento degli apparecchi.

A tal fine feci muovere la macchina dal motore elettromagnetico, il quale imprimeva ai dischi giranti dell'elettromotore, dopo qualche secondo di rotazione, un movimento uniforme; contavo in seguito il numero n delle scariche che avvenivano in un dato tempo t , per lo più un minuto, col campo dell'elettrocalamita o senza: il rapporto $\frac{t}{n}$ dava il tempo T cercato nei due casi.

Bisogna avvertire che i risultati delle due misure sono paragonabili, purchè fatte l'una quasi immediatamente dopo l'altra, in modo da evitare l'influenza delle variazioni dello stato atmosferico sui sostegni isolanti e sulle bottiglie (1); inoltre (e se ne vedrà appresso la ragione), bisogna co-

(1) È sensibilissima l'influenza dello stato atmosferico su misure di tal genere. In uno stesso giorno il tempo necessario, in media, a ricaricare la batteria con $B = 36, D = 10, R = 10$, variò notevolmente; da misure fatte al mattino ebbi un valore medio di T eguale a $5''{,}04$, dopo mezzogiorno ebbi invece $3''{,}50$. Il rapporto però del tempo necessario

minciare a contare sempre dalla seconda scintilla dopo la chiusura o l'apertura della corrente magnetizzante.

Nella prima e seconda colonna delle tabelle III e IV in seguito trascritte, sono riportati i risultati di due serie di esperienze eseguite rispettivamente con le resistenze $R = 50$ ed $R = 10$. Con T' e T sono indicati i tempi in secondi che intercedevano tra due scariche successive col campo della elettrocalamita o senza.

Come facilmente si rileva il tempo necessario a ricaricare la batteria per avere una nuova scintilla, è minore quando il campo magnetico è molto intenso, ossia col crescere dell'intensità di questo cresce il residuo del condensatore dopo la scarica, ovvero diminuisce la quantità di elettricità che si neutralizza per ciascuna scarica.

Inoltre, se all'istante in cui avveniva una scarica nel campo terrestre, si chiudeva il circuito della corrente magnetizzante, il tempo necessario per avere la successiva scarica era uguale al tempo a ciò necessario senza il campo dell'elettrocalamita, mentre viceversa sopprimendo l'azione magnetica all'istante in cui avveniva una scintilla, la successiva si produceva dopo il tempo a ciò necessario col campo dell'elettrocalamita. Ciò si spiega facilmente ammettendo che l'influenza delle forze magnetiche si limita a far crescere il residuo del condensatore, cioè a far diminuire la quantità di elettricità che passa per ogni scarica.

Infatti è evidente che col crescere del residuo del condensatore deve diminuire il tempo necessario per ricaricare la batteria. Ora, poichè dopo avvenuta una scintilla senza influenza magnetica è necessario l'istesso tempo di carica per la successiva, tanto se agisca il campo che se questo non ci sia, ciò vuol dire che nei due casi la scarica avviene quando la quantità di elettricità accumulata nel condensatore è la stessa. Si ha così una conferma delle esperienze già descritte, eseguite tanto coll'elettrometro che con un secondo spinterometro in derivazione, dalle quali risultava che aggiungendo al campo terrestre quello dell'elettrocalamita, il potenziale di scarica rimaneva costante.

In conclusione quindi si ha che al crescere dell'intensità del campo magnetico nel quale avviene la scarica, passa una minore quantità di elettricità pur restando costante il potenziale corrispondente all'inizio della scarica, per cui non può ritenersi che il mezzo, modificato dalle forze magnetiche diventi specificamente più resistente, perchè in tal caso dovrebbe variare il potenziale di scarica.

a ricaricare la batteria senza campo e col campo se le misure erano fatte nelle due condizioni atmosferiche diverse l'una immediatamente dopo l'altra, si mantenne costante: così ai tempi 5",04 e 3",50 nell'aria ordinaria, corrisposero col campo della elettrocalamita rispettivamente i tempi 4",24 e 2",90. I rapporti relativi sono 1,19 e 1,21.

È da ritenere invece che il fatto osservato dipenda dall'allungamento del cammino della scarica per la deviazione che dal cammino primitivo questa subisce per l'azione delle forze elettromagnetiche (1).

Per esaminare l'influenza che ha il mutamento di forma della scarica prodotta dal forte campo magnetico sulla quantità di elettricità che passa, anziché ridurre le superficie fra le quali potevano scoccare le scintille ai soli dischetti di platino, lasciai scoperte le intere palle di ottone del micrometro e poi tolsi anche queste, lasciando le sole asticciuole di esso scoperte completamente. Così la scarica non era più obbligata a partire dalle sole superficie di platino affacciate, ma poteva avvenire fra altri punti posti a più grande distanza fra loro, e nel forte campo magnetico poteva quindi ancor più crescere la lunghezza dell'arco di scarica.

Nelle due tabelle III e IV seguenti sono indicati i tempi T' e T in secondi che intercedevano tra due scariche successive col campo dell'elettrocalamita o senza, con le tre qualità di elettrodi sopradetti e nel caso che nel circuito era introdotto la resistenza di 10 cm. Nel caso che tale resistenza era di 50 cm. non poterono farsi misure cogli elettrodi ridotti alle sole asticciuole, perchè in tal caso si avevano scariche poco nudrite e che si succedevano così rapidamente da non potersi contare.

TABELLA III.

$R=50, B=36, D=10$

Palle paraffinate		Palle scoperte	
T	T'	T	T'
4	3	6.40	3.22
4	3.05	6	2.90
4	3.10	6	2.90
4	3	6.20	2.80
3.87	3	6	2.90
3.82	2.90	5.80	2.90
3.87	3.10	6	2.80
3.82	3.10	—	—

Medie

3.92 | 3.03 | 6.06 | 2.92

$\frac{T}{T'} = 1.29$ | $\frac{T}{T'} = 2.07$

TABELLA IV.

$R=10, B=36, D=10$

Palle paraffinate		Palle scoperte		Punte scoperte	
T	T'	T	T'	T	T'
5	4.36	9.33	6.20	3.10	1.25
5.16	4.29	9.66	6.40	2.73	1.25
5.16	4.21	10	7	2.90	1.25
5	4.36	9.66	6.80	2.73	1.25
5.16	4.12	10	6.40	3	1.25
5	4.29	9.66	6.60	3	1.25
4.92	4.21	10	6.20	2.73	1.25
5	4.18	—	—	—	—

Medie

5.05 | 4.25 | 9.76 | 6.51 | 2.88 | 1.25

$\frac{T}{T'} = 1.19$ | $\frac{T}{T'} = 1.48$ | $\frac{T}{T'} = 2.30$

(1) In conformità di questo concetto volli esaminare se nel caso che la scarica fosse costretta a percorrere presso a poco l'istesso cammino rettilineo tanto col campo del-

Come si vede il rapporto $\frac{T}{T'}$ è maggiore nel caso delle asticciuole che nel caso delle palline scoperte, ed in questo maggiore che nel caso delle palle paraffinate, vale a dire che quanto più, sotto l'azione delle forze magnetiche, la forma degli elettrodi permette l'allungarsi del cammino della scarica, tanto minore è la quantità di elettricità che passa per ogni scintilla.

Inoltre paragonando i valori ottenuti nelle stesse condizioni relativi alle resistenze $R = 10$ e $R = 50$ si ricava che l'influenza del magnetismo è maggiore nel caso della maggiore resistenza del circuito, cioè nel caso che la scarica è più rallentata.

E d'accordo con questo risultato si aveva che nel caso in cui il circuito riducevasi tutto metallico, cioè di resistenza molto minore che nei casi precedenti, il rapporto $\frac{T}{T'}$ diventava quasi esattamente eguale ad uno, sia che le scintille scoccassero fra le palle coperte di paraffina o fra le palle scoperte o fra le punte. I risultati di alcune esperienze relative sono riportati nella seguente tabella.

TABELLA V.

$R = 0$, $B = 36$, $D = 10$

Palle paraffinate		Palle scoperte		Punte scoperte	
T	T'	T	T'	T	T'
6.20	6.20	10.66	10	4.57	3.75
6.20	5.90	10.33	9.33	4	3.87
6.30	6.20	10	9.66	4	3.75
6.20	6	10.33	9.33	3.87	3.75
6.10	6	10.33	9.66	4	3.75
6.30	6.15	10.33	9.66	—	—
Medie					
6.22	6.07	10.33	9.60	4.09	3.77
$\frac{T}{T'} = 1.02$		$\frac{T}{T'} = 1.07$		$\frac{T}{T'} = 1.08$	

l'elettrocalamita che senza, venisse a modificarsi la diminuzione sopra notata. Tentai l'esperienza mettendo fra le due piccole superficie di platino fra le quali scoccano la scintilla, dei tubetti fatti con lamina di mica accartocciata o di vetro o di ebanite; ma i risultati furono discordanti probabilmente per l'influenza della superficie interna dei tubi sulla scarica, la quale a sua volta altera rapidamente questa stessa superficie. Questa alterazione è notevolissima nel caso della mica, nella quale si produceva una specie di polvere che restringeva successivamente il passaggio finendo per ostruirlo.

Dalle esperienze sopradescritte può concludersi che il potenziale iniziale di scarica dell'elettricità nell'aria, è lo stesso tanto in un campo magnetico molto intenso, che in un campo di intensità trascurabile (campo terrestre) quando la scarica avviene nel piano equatoriale dell'elettrocalamita.

L'aumento d'intensità del campo in taluni casi fa diminuire notevolmente la quantità d'elettricità che passa in ciascuna scarica, essendo tale diminuzione tanto maggiore quanto maggiore è la resistenza del circuito totale di scarica.

Questo indicherebbe che con l'intensità del campo magnetico cresca la resistenza della scintilla. Ora, poichè il potenziale iniziale di scarica non è influenzato dalle forze magnetiche, non pare possa ciò attribuirsi ad un aumento della resistenza specifica dell'aria, prodotta dal campo, ma sibbene al cambiamento che dalle forze elettromagnetiche è prodotto nella forma della scarica.

Infatti le scariche rallentate in esame, come si sa, sono costituite da una serie di scariche elementari, delle quali la prima comincia, per così dire, nella direzione di minima resistenza, che è la stessa con o senza azione delle forze magnetiche.

Appena però s'inizia questa scarica, cioè appena si produce nell'aria la corrente elementare corrispondente, questa subisce nel campo, a causa delle reazioni elettromagnetiche, una inflessione in un senso dipendente dalla polarità della elettrocalamita e dalla direzione della scarica.

E poichè per ciascuna scarica elementare successiva il cammino di minima resistenza è quello occupato dall'aria modificata dal passaggio della scarica precedente, così l'inflessione dovuta alle forze magnetiche deve aumentare, come è facile concepire, da una scarica elementare alla successiva; finchè per una data scarica elementare il filetto d'aria modificata occuperà una posizione, per la quale la corrispondente resistenza, per l'allungamento avvenuto, sarà tale, da non potersi avere alcuna scarica ulteriore al potenziale residuo della batteria. Col quale potenziale, però, se la deviazione dell'aria modificata non fosse avvenuta, si avrebbero potuto avere delle altre scariche elementari successive, e quindi il passaggio di una maggiore quantità di elettricità, al quale corrisponderebbe un tempo totale della scarica più lungo.

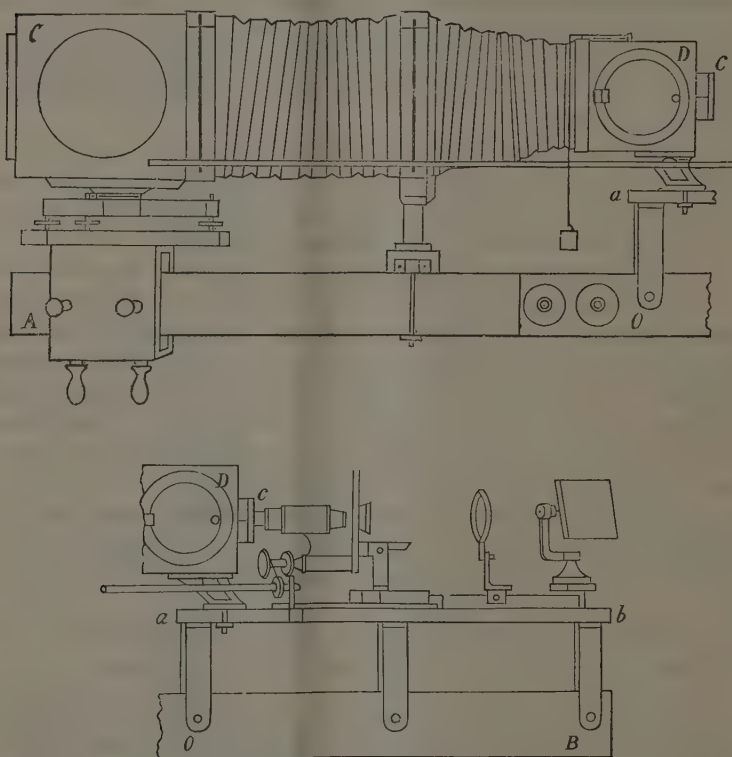
Fisica. — Apparato completo per la Microfotografia. Nota del prof. L. DALL'OPPIO, presentata dal Socio BLASERNA.

L'Accademia mi conferì un premio di incoraggiamento ⁽¹⁾ perchè mi fossi occupato di perfezionamenti alla microfotografia; ed io, ritenendo d'aver contratto come un debito d'onore, mi proposi di dar forma ad un apparato di un tipo tale che per la comodità dell'uso e l'esattezza dei risultamenti soddisfacesse meglio di quelli che si sogliono comunemente costruire.

(¹) Lire 1000: nell'occasione dei concorsi ministeriali indetti pel 1892.

Anche occupandomi del solo apparato, io credeva di corrispondere al voto di chi mi confortò con quel premio; d'altra parte poi mi lusingava che la pratica non breve di lavori microfotografici m'avesse conferito una qualche attitudine a risolvere il problema, e costituisse per me un vantaggio su noti costruttori di apparati ottici, che se sono abilissimi, non possono aver trovato il tempo di occuparsi a lungo di microfotografia.

Assieme dell'apparato. — Le due vignette qui intercalate sono state ricavate dalla fotografia dell'apparato che io ho a parte trasmessa all'Accademia: la figura si è dovuto dividere in due per ragione dello spazio, ma malgrado ciò parmi che ne risulti abbastanza chiaramente l'assieme dell'apparato: la scala è di 1 a 12,6.



La trave *AOB*, da cui sorge tutta la parte ottica, va appoggiata col- l'estremo *B* contro quella parete della camera in cui è praticata l'apertura pel *portaluca*, camera tenuta all'oscuro, e nella quale è bene compiere tutte

le operazioni della fotografia. Il sostegno di cui AOB fa parte può essere opportunamente fissato a quella parete, ottenendo così la stabilità che è condizione importante della bontà dei risultati. È insomma un apparato che deve rimaner fisso, non essendo questo il caso di un apparato riducibile a poco volume per la comodità del trasporto.

Com'è naturale, l'altezza dell'asse ottico è quella dell'occhio dell'operatore.

Una delle ragioni che ha consigliato la notevole elevazione dell'asse ottico sul sostegno AOB , è stata quella d'avere al disotto dello stesso asse uno spazio sufficiente per potere, quando non si hanno a disposizione i raggi solari, applicare una lampada qualsivoglia senza rimuovere per nulla l'apparato: così, levando una tavoletta che è incorniciata nella metà a destra del tavolino ab , può facilmente trovar luogo anche una lampada elettrica il cui portacarbone inferiore si estenda notevolmente.

Si avverta che anche quando il fondo dell'apparato, quello in cui viene a trovarsi il vetro smerigliato o la lastra sensibile, sia tanto avvicinato all'obbiettivo che una buona porzione dell'estremo sinistro della trave AOB rimanga sporgente, ciò non imbarazza l'operatore che sta eseguendo la messa al punto; anzi, se esso si colloca in maniera che la parte sporgente della trave gli riesca sotto l'ascella, opera con agio maggiore.

Altri fissa lo *stativo* del microscopio sopra un'apposita base a viti di livello, allo scopo di disporre l'asse dell'istrumento perpendicolarmente al piano del vetro smerigliato o della lastra sensibile, che è fisso; io invece ho fatto in modo che lo stativo sia sempre fissato nella stessa direzione, ed ho montato la parte che racchiude la lastra sopra un tre piedi a viti di livello.

Tale parte è costituita da una cassetta C di mogano a sezione quadrata e con guarniture metalliche, la quale è anche girevole attorno un asse normale al piano del treppiede.

Così, è il piano della lastra quello che è mosso per essere reso normale all'asse dell'istrumento ed incontrato da questo nel centro: l'operatore giudica dell'essere o no centrato l'apparecchio stando a guardare contro il vetro smerigliato, e se la centralità può essere ottenuta agendo su qualche cosa che è a portata di mano, la comodità riesce certo molto maggiore che nell'altro modo, adottato dai costruttori forse perchè tutto l'apparato riesca meno costoso. Aggiungasi poi che lo stativo del microscopio si può togliere e mettere a posto con minore preoccupazione che la centralità si perda: lo stativo viene rimosso spessissimo per servirsene a parte e nel modo ordinario, allo scopo di disporre convenientemente sotto l'obbiettivo la preparazione microscopica che si ha a riprodurre.

Particolarità importante. — Ciò che mi sembra dover mettere sopra tutto in evidenza, è la parte anteriore della camera fotografica, costituita

dalla cassetta *D* che è pure di mogano con guarniture metalliche, ed ha su ciascuna faccia laterale un'apertura circolare provveduta di sportello: per tale apertura passa comodamente la mano. La parete posteriore, interna, della *D* ha pure un'apertura circolare col centro sull'asse ottico, la quale viene chiusa ed aperta da una piastra che si solleva a guisa di ribalta, agendo dall'esterno per mezzo di un filo che nella figura è discernibile anche pel contro-peso che gli è attaccato: tale è l'otturatore che si tiene aperto durante la messa al punto e durante l'esposizione della lastra all'azione dei raggi luminosi.

L'adozione di questa parte speciale dell'apparato distinta con *D* è utilissima, anzitutto per poter applicare prestamente al tubo del microscopio gli *oculari di proiezione* e regolarli, introducendo la mano per lo sportello e senza rimuovere altro; ed è utilissima anche per quest'altra ragione.

Quando si lavora colla luce solare, e specialmente per piccoli ingrandimenti, l'uniformità dell'illuminazione del campo si perde presto, in un tempo più breve di quello che corre tra la messa al punto e l'adattamento del telaio che racchiude la lastra sensibile, anche affannandosi a far sollecitamente; ed allora la prova fotografica riesce male. Ma siccome nel nostro caso, dopo eseguita la messa al punto ed abbassata la piastra che sta entro la cassetta *D*, l'immagine si proietta con sufficiente chiarezza anche sulla superficie anteriore di quella, così operando con tutta calma, si adatta al fondo dell'apparato il telaio della lastra sensibile e se ne alza la saracinesca; poi, guardando attraverso l'apertura di *D* contro la nota piastra, si gira lo specchio del *porta-luce* sino a ristabilire l'uniformità dell'illuminazione del campo, si chiude lo sportello di *D* e si solleva l'otturatore pel tempo necessario alla posa.

Una cura speciale si è avuta anche nella costruzione del pezzo cilindrico *c* che serve di raccordo tra il tubo del microscopio e la *D*: esso è fatto in modo che anche i grandi spostamenti del tubo che si operano sul principio della messa al punto avvengano senza resistenza, e che malgrado ciò nessuna luce estranea possa insinuarsi e colpire la lastra sensibile. Detto pezzo è anche divisibile in tre parti, in guisa che si può disimpegnare prontamente lo stativo per servirsene a parte.

Altre particolarità. — Nella prima vignetta sono indicate due fenditure, una nel piano di congiunzione dei due soffietti troncopiramidale e prismatico, l'altra nel piano di congiunzione dell'ultimo colla cassetta *C*. Tali fenditure sono destinate all'introduzione di diaframmi di varia apertura a seconda degli ingrandimenti, precauzione questa importante per opporsi all'effetto nocivo della luce diffusa sulle pareti interne della camera fotografica malgrado l'annerimento di queste; precauzione tanto importante, che i costruttori di stativi speciali per la microfotografia fanno ora i tubi assai larghi, sempre per opporsi alla luce che le pareti interne possono diffondere, e così si è tornati verso i microscopi antichi.

Nella seconda vignetta io ho omissso l'indicazione di vari accessori, come il sostegno delle vaschette contenenti i liquidi assorbenti, e quello dei diaframmi di vetro smerigliato; figura solo un sostegno per un sistema di lenti da servire come *collettore*.

Ma soprattutto è indicato all'estremo destro un pezzo particolare, che io ho sperimentato utilissimo nei lavori di molta precisione, come ad es. la riproduzione a forti ingrandimenti delle diatomee, caso in cui è necessario che il fascio luminoso cadente sulla preparazione, attraverso quel qualunque collettore che si adopera, possa sempre essere esattamente ricondotto alla direzione che nel mettere al punto si era trovata più conveniente.

Si tratta di un piccolo specchio piano di circa un decimetro q., al quale si possono dare, anche con viti a scrupolo, due movimenti attorno due assi orizzontale e verticale. Il sostegno dello specchio è poi scorrevole sopra una slitta normale all'asse di tutto l'apparato, tanto da poter riportare lo specchio ogni volta esattamente nella stessa posizione, ed intercettare così il fascio dei raggi solari introdotti col *porta-luce*.

Lo specchio viene orientato in modo che il fascio dei raggi sia press' a poco piegato ad angolo retto, e vada a proiettarsi a qualche metro di distanza sopra un punto opportunamente segnato in una parete della stanza ove si lavora.

Quando nel mettere al punto si è trovata la direzione più conveniente dei raggi, si porta lo specchio in questione ad intercettarli, e colle viti a scrupolo si fanno proiettare i raggi riflessi sul punto segnato; quando poi, senz'essersi curati del tempo trascorso per le successive operazioni, si è in procinto di far cadere l'immagine sulla lastra sensibile, si muove il portalluce sino ad ottenere che i raggi riflessi dal detto specchio si proiettino esattamente nel punto di prima, si allontana lo specchio, e si apre l'otturatore pel tempo necessario alla posa.

N. B. Tolto lo stativo, che è uno splendido lavoro del Koristka, tutto l'apparato è stato eseguito nel laboratorio di Fisica dell'Istituto tecnico di Ancona: se lo si esaminasse da vicino, forse si troverebbe che le varie parti non mancano nè di esattezza, nè di eleganza.

Chimica. — *Sui fluoruri, fluosali e fluoossisali dei composti-cobaltammoniacali.* — I. *La serie lutea* ⁽¹⁾. Nota di A. MIOLATI e G. ROSSI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

I composti ammoniacali del cobalto sono stati diligentemente studiati da molti chimici, ed in questi ultimi anni specialmente da Jörgensen ⁽²⁾, il

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Vedi specialmente le sue Memorie nel Journal für prakt. Chemie N. F. e nel Zeitschr. f. anorg. Chem.

quale espose a più riprese le sue idee sulla costituzione di questi composti, cercando di rimanere il più possibilmente in accordo con l'idea comune della valenza.

A questo modo di vedere, che considera gli atomi d'azoto dell'ammoniaca diventati pentavalenti e uniti a mo' di catena, se ne oppose recentemente un altro dovuto a Werner (¹), il quale abbandonando come non necessaria, nè sufficiente a spiegare i fatti, l'ipotesi del collegamento in catena delle molecole d'ammoniaca, e senza entrare nell'intima natura del legame fra i componenti di queste molecole complesse, stabilisce quali atomi o molecole stiano coll'atomo metallico direttamente uniti in un complesso unico, e quali vi siano collegati indirettamente. Esso stabilisce la funzione chimica delle diverse parti della molecola, e trova particolarmente appoggio nello studio accurato della dissociazione elettrolitica dei diversi composti metallammoniacali in soluzione acquosa, come venne dimostrato per un gran numero di casi da Werner e da uno di noi (²). La teoria di Werner, se non ci dice quale sia l'intima costituzione dei composti metallammoniacali, ha il grande vantaggio di bandire idee preconcepite e prive di fondamento, e basandosi solamente sui fatti, di coordinare fra di loro nel modo più semplice le diverse serie di composti.

Però la discussione delle teorie non deve far dimenticare che la maggior luce può e deve venir portata dallo studio accurato di nuovi composti, come quello che accresce il materiale sperimentale su cui ogni teoria deve essere fondata; e specialmente dev'essere considerata quei composti, pei quali si può prevedere un comportamento speciale o anormale.

Tali sono fra gli altri i fluoruri, che per le loro proprietà sogliono scostarsi alquanto dai cloruri e analoghi, in relazione al posto occupato dal fluoro nella prima serie del sistema periodico, la quale comprende elementi, come il carbonio, l'azoto, l'ossigeno, che si allontanano più o meno marcatamente dagli altri dei rispettivi gruppi.

Abbiamo dunque intrapreso lo studio dei fluoruri delle cobaltamine, e ci limitiamo per ora a dare i risultati ottenuti nella serie lutea, il cui radicale $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}$ ci presenta il caso specialissimo di un ammonio trivalente.

Il risultato delle nostre ricerche ci portò infatti a confermare la più completa analogia fra i sali luteocobaltici e i sali alcalini, analogia che si manifesta specialmente coll'esistenza di un fluoridrato $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}\text{F}_6\text{H}_3$, più stabile del fluoruro neutro. Le proprietà di questo fluoridrato sono corrispondenti a quelle dei fluoridrati alcalini e notevole è anzi il parallelismo nell'andamento della dissociazione elettrolitica con quella del fluoridrato potassico.

(¹) Zeitsch. f. anorg. Chem. III, 267; VIII, 153.

(²) Werner e Miolati, Gazz. chim. it. XXIII, (b), 140; XXIV, (b), 408.

Lo studio dei composti fluorurati era anche interessante per la proprietà dei fluoruri alcalini di dare con i fluoruri e ossifluoruri di altri elementi una estesa serie di cosiddetti composti doppi, o meglio fluosali e fluoossisali, delle composizioni più svariate. Lo stesso avviene anche per il fluoridrato di luteo cobalto e noi potemmo ottenere ed analizzare molti di tali composti.

Vogliamo infine aggiungere che abbiamo già ottenuto qualche composto delle altre serie, particolarmente della purpurea e della violea, ma su di essi ci riserbiamo di riferire più tardi quando il loro studio particolareggiato sarà completo.

Riguardo ai metodi analitici seguiti nella determinazione dei componenti costanti dei corpi da noi studiati, diremo solo che il cobalto fu nel maggior numero di casi precipitato con idrato potassico e trasformato per calcinazione prolungata in Co_3O_4 : il metodo dà risultati soddisfacentissimi. L'ammoniaca fu dedotta dall'azoto determinato col metodo di Dumas. Il fluoro venne generalmente determinato col metodo di Penfield ⁽¹⁾, salvo nel caso del fluoridrato e del fluoborato in cui fu seguito il metodo di H. Rose.

In quanto agli altri elementi indicheremo volta per volta i metodi seguiti. Solo notiamo che la loro determinazione presentò spesso difficoltà speciali sia per la presenza del fluoro che per quella del cobalto. Le analisi furono calcolate coi pesi atomici riferiti all'Ossigeno = 16.

Per materiale primitivo ci servì il cloruro di luteocobalto, preparato col metodo dato da Jörgensen ⁽²⁾. Dal cloruro potevasi poi facilmente preparare il carbonato di luteocobalto scomponendo la sua soluzione acquosa con carbonato d'argento.

1°. Fluoridrato di luteocobalto $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}\text{Fl}_6\text{H}_3$.

I tentativi fatti per ottenere direttamente il fluoruro della serie lutea non diedero risultati soddisfacenti, cosicchè ci siamo limitati ad ottenerlo trattando il cloruro con fluoruro d'argento in soluzione acida, o meglio trattando il carbonato con acido fluoridrico. Si ottiene però sempre un fluoruro acido di luteocobalto.

Per la prima preparazione si tratta la soluzione concentrata di cloruro di luteocobalto con una soluzione della quantità calcolata di ossido o di carbonato d'argento in acido fluoridrico diluito; si filtra, si concentra il liquido a bagno maria, e dopo raffreddamento si precipita con alcool. Il fluoridrato si raccoglie sul filtro, si lava con alcool e si secca fra carta.

Per seguire il secondo metodo si tratta la soluzione di carbonato di luteocobalto con acido fluoridrico fino a reazione completa; si concentra la

⁽¹⁾ Chemical News, XXXIX, 179.

⁽²⁾ Journ. f. prakt. Chem. XXIII, 227.

soluzione ottenuta e si precipita come prima. In ambedue i casi, da 20 gr. di cloruro si ebbero 16-18 gr. di fluoridrato.

L'analisi del fluoridrato luteo di diverse preparazioni dette risultati concordanti colla formola; infatti:

- I gr. 0,4617 di sostanza dettero gr. 0,2574 di Co SO_4 , corrispondenti a gr. 0,09768 di Co.
 II gr. 0,4206 di sostanza dettero gr. 0,2345 di Co SO_4 , corrispondenti a gr. 0,08899 di Co.
 III gr. 0,6276 di sostanza dettero gr. 0,3522 di Co SO_4 , corrispondenti a gr. 0,13415 di Co.
 IV gr. 0,2852 di sostanza dettero gr. 0,1608 di Co SO_4 , corrispondenti a gr. 0,06125 di Co.
 V gr. 0,2280 di sostanza dettero gr. 0,0663 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,04871 di Co.
 VI gr. 0,1921 di sostanza dettero gr. 0,0559 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,04108 di Co, e gr. 0,1615 di Ca Fl_2 corrispondenti a gr. 0,07768 di Fl.
 VII gr. 0,3487 dettero gr. 0,1011 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,07431 di Co, e gr. 0,2959 di Ca Fl_2 corrispondenti a gr. 0,1423 di Fl.
 VIII gr. 0,1456 dettero c. c. 36,7 di azoto a 10° e 759 mm. corrispondenti a gr. 0,0438 di N o gr. 0,05323 di NH_3
 IX gr. 0,1725 dopo 30 ore a 105° perdettero in peso gr. 0,0373.

Quindi riassumendo:

	Trovato per cento									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Media
Co	21,15	21,14	21,37	21,47	21,36	21,38	21,31	—	—	21,31
NH_3	—	—	—	—	—	—	—	36,56	—	36,56
Fl	—	—	—	—	—	40,44	40,81	—	—	40,63
HFl (perdita)	—	—	—	—	—	—	—	—	21,62	21,62

calcolato per $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_2 \text{H}_2$

Co	21,22
6 NH_3	36,77
Fl_2	40,92
3 HFl	21,54

calcolato per $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_2$

Co	27,05
6 NH_3	46,87
Fl_2	26,08
—	—

Il fluoridrato di luteocobalto si presenta come un sale di colore giallo aranciato, molto solubile nell'acqua; può cristallizzare dalla soluzione acquosa o debolmente acida concentrata, lasciandola svaporare lentamente all'aria; però i cristalli, di aspetto prismatico, schiacciati, non sono abbastanza netti per essere misurati.

Il fluoridrato è stabile a 100°; a 105° perde tre molecole di acido fluoridrico. Il residuo non è più facilmente solubile nell'acqua fredda; scaldando leggermente si separa ossido di cobalto, il liquido diviene acido, e una parte del sale luteo rimane inalterata in soluzione allo stato di fluoridrato.

La determinazione della conducibilità elettrica molecolare della soluzione acquosa di fluoridrato di luteocobalto venne fatta col metodo di Kohlrausch come viene indicato da W. Ostwald. La temperatura delle esperienze era di 25°. Nella seguente tabella sono riportati, a fianco dei valori trovati pel fluoridrato luteo, quelli di P. Walden ⁽¹⁾ pel fluoridrato potassico:

Fluoridrato di luteocobalto: $\frac{1}{3}\text{Co}(\text{NH}_3)_6\{\text{F}_6\text{H}\}$					KHF_2 (Walden)
v	μ_1	μ_2	μ_3	μ	μ
32	111,4	110,2	109,5	110,4	121,9
64	125,0	123,4	121,8	123,4	132,9
128	143,4	142,5	140,2	142,0	148,3
256	168,4	167,8	165,6	167,3	172,2
512	205,7	206,5	203,1	205,1	205,2
1024	259,6	267,8	263,4	263,6	254,5

I numeri ottenuti sono assai vicini a quelli pel fluoridrato potassico, e l'andamento della conducibilità col variare della diluizione è press' a poco parallelo nei due sali tenuto il debito conto della differenza nella valenza del radicale positivo. Per il sale luteo pare che nelle diluizioni più forti vi sia un accenno a una leggera scomposizione idrolitica, come avviene generalmente per gli altri sali di luteocobalto.

Il fluoridrato di luteocobalto dà fluosali e fluoossisali, per lo più difficilmente solubili, coi fluoruri di boro, di silicio, di titanio, e cogli ossifluoruri di molibdeno, di volframio, di uranio, di vanadio. Molti di questi composti, che cristallizzano da soluzioni acide, conservano una o più molecole di acido fluoridrico che tendono a perdere; pochi sono normali, e ciò non deve far meraviglia quando si considerino i fluosali e fluoossisali alcalini finora conosciuti.

I fluosali e fluoossisali di luteocobalto si ottennero generalmente precipitando le soluzioni fluoridriche dei rispettivi ossidi superiori con soluzione di fluoridrato di luteocobalto, o con carbonato di luteocobalto, e si poterono spesso ricristallizzare dall'acqua contenente acido fluoridrico. Non si ottennero mai cristalli misurabili, ma soltanto polveri gialle, cristalline.

(1) Zeitsch. f. physik. Chemie, II, 59.

2°. Fluoborato di luteocobalto $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Fl}_3 \cdot 3\text{BoFl}_3 \cdot \text{HFl}$.

Si preparò trattando la soluzione fluoridrica di acido borico in eccesso con la soluzione di carbonato luteo; si ricristallizzò dall'acqua acidulata con HFl. Nella stufa a 110° - 120° non subisce una perdita apprezzabile.

Il cobalto venne determinato o per calcinazione scacciando così il BoFl_3 , o per precipitazione con idrato potassico. Per determinare il fluoro non poté esser seguito il metodo di Penfield, perchè insieme al SiFl_4 si sarebbe svolto del BoFl_3 che avrebbe alterato i risultati della titolazione. Perciò si dovette ricorrere al metodo di Rose, e per separare il fluoro dal boro si procedette nel modo seguente. Il filtrato alcalino ottenuto precipitando il cobalto venne portato a secco nella capsula d'argento con eccesso di idrato potassico fondendo poi il residuo. Si riprese con acqua, si neutralizzò la maggior parte della potassa prima con acido acetico, e poi completamente con un po' di carbonato ammonico, scacciandone l'eccesso per riscaldamento. Si precipitò all'ebollizione con acetato di calcio, si aggiunse acetato ammonico neutro o leggermente ammoniacale, e si lasciò a sè 12 ore prima di filtrare. Il precipitato contenente il CaFl_2 e un po' di CaCO_3 , venne trattato nel modo ordinario.

I risultati delle analisi sono i seguenti:

- I gr. 0,4032 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,0725 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,05327 di Co.
- II gr. 0,4417 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,0804 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,05908 di Co.
- III gr. 0,2881 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,0515 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,03784 di Co.
- IV gr. 0,4744 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,0863 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,06341 di Co.
- V gr. 0,5490 di sostanza dettero per precipitazione gr. 0,1006 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,07392 di Co.
- VI gr. 0,3268 di sostanza dettero per precipitazione gr. 0,0603 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,04431 di Co.
- VII gr. 0,2550 di sostanza dettero per precipitazione gr. 0,0452 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,03323 di Co, e gr. 0,2975 di CaFl_2 corrispondenti a gr. 0,14306 di Fl.

Riassumendo abbiamo:

	Trovato per cento								Calcolato per $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Fl}_3 \cdot 3\text{BoFl}_3 \cdot \text{HFl}$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	Media	
Co	13,21	13,37	13,13	13,37	13,46	13,55	13,03	13,30	13,37
Fl	—	—	—	—	—	—	56,10	56,10	55,84

3°. Fluosilicato di luteocobalto $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 2\text{Si Fl}_4$.

Fu ottenuto trattando la soluzione di fluoridrato o anche di carbonato di luteocobalto con acido idrofluosilicico. E quasi insolubile nell'acqua fredda, alquanto solubile nell'acqua bollente, dalla quale fu cristallizzato.

La determinazione del cobalto si può fare riscaldando gradualmente per scacciare il fluoruro di silicio, e per maggior sicurezza evaporando poi con acido fluoridrico; il residuo si trasforma in $\text{Co}_3 \text{O}_4$.

Per determinare anche la silice si precipitò il cobalto con idrato potassico, e il filtrato venne trattato col metodo descritto dal Fresenius (1).

I risultati delle analisi sono assai netti:

- I gr. 0,2042 di sostanza dettero gr. 0,0384 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,02822 di Co.
 II gr. 0,3813 di sostanza dettero gr. 0,0712 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,05232 di Co.
 III gr. 0,2495 di sostanza dettero gr. 0,0468 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,03439 di Co; e gr. 0,0567 di Si O_2 corrispondenti a gr. 0,02666 di Si.

Abbiamo quindi:

	Trovato per cento				Calcolato per $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 2\text{Si Fl}_4$
	I	II	III	Media	
Co	13,82	13,72	13,78	13,77	13,83
Si	—	—	13,45	13,45	13,30

4°. Fluotitanato di luteocobalto $2\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 3\text{Ti Fl}_4 \cdot 2\text{H Fl}$.

Si ottenne trattando la soluzione fluoridrica di acido titanico colla soluzione di carbonato o fluoridrato luteo, e si potè cristallizzare dall'acqua contenente acido fluoridrico. Nella stufa a 110° perde l'acido fluoridrico, e tende anche a perderlo dopo lungo soggiorno nell'essiccatore specialmente colla temperatura estiva.

L'analisi presentò notevoli difficoltà. Calcinando il sale o evaporandolo con acido solforico concentrato, una parte del fluoruro di titanio sfugge perchè alquanto volatile; perciò abbiamo dovuto scomporlo con acido solforico diluito (1:3), svaporando il più possibile su bagno maria, e scacciando poi su fiamma libera la maggior parte dell'acido eccedente.

(1) Quant. Annal. I, 644.

Dopo raffreddamento si scioglie in acqua, si neutralizza quasi con carbonato sodico, si diluisce a metà o tre quarti di litro, e si fa bollire per un' ora sostituendo l'acqua che evapora.

Il titanio precipita completamente purchè la soluzione non sia troppo acida; non deve però essere neutra, altrimenti precipita insieme anche un po' di cobalto. Questo viene poi precipitato con idrato potassico nel filtrato.

I risultati delle analisi del sale preparato di fresco sono i seguenti:

- I gr. 0,3097 di sostanza, dopo alcuni giorni a 110°, perdettero in peso gr. 0,0135. Il residuo dette gr. 0,0581 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,04269 di Co.
- II gr. 0,2032 dettero gr. 0,0378 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,02777 di Co.
- III gr. 0,2232 dettero gr. 0,0423 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,03108 di Co.
- IV gr. 0,3195 dettero gr. 0,0612 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,04497 di Co, e gr. 0,0896 di Ti O_2 corrispondenti a gr. 0,05382 di Ti.
- V gr. 0,2639 di sostanza dettero c. c. 43,7 di azoto a 14° e 758 mm., corrispondenti a gr. 0,05117 di No gr. 0,0622 di NH_3 .
- VI gr. 0,2559 di sostanza dettero c. c. 44,3 di azoto a 23° e 754 mm., corrispondenti a gr. 0,04944 di No gr. 0,06009 di NH_3 .
- VII gr. 0,3460 col metodo di Penfield adoperarono c. c. 54,56 di ammoniaca ventesimonormale, corrispondenti a gr. 0,15542 di Fl.
- VIII gr. 0,3637 col metodo di Penfield adoperarono c. c. 56,9 di ammoniaca ventesimonormale, corrispondenti a gr. 0,16208 di Fl.

Riassumendo abbiamo:

	Trovato per cento									Calcolato per $2\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Fl}_3 \cdot 3\text{TiFl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Media	
Co.	13,79	13,67	13,93	14,07	—	—	—	—	13,87	13,92
NH_3	—	—	—	—	23,57	23,48	—	—	23,53	24,11
Ti.	—	—	—	16,85	—	—	—	—	16,85	17,00
Fl.	—	—	—	—	—	—	44,92	44,57	44,75	44,72
HFl (perdita) .	4,36	—	—	—	—	—	—	—	4,36	4,71

Una determinazione fatta su sostanza stata per lungo tempo nell'essiccatore su acido solforico nei mesi estivi dette risultati concordanti colla formula senza acido fluoridrico; infatti:

gr. 0,2464 dettero gr. 0,0497 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$ corrispondenti a gr. 0,03652 di Co, e gr. 0,0738 di Ti O_2 corrispondenti a gr. 0,04433 di Ti.

	trovato %	calcolato per $2\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Fl}_3 \cdot 3\text{Ti Fl}_4$
Co	14,82	14,61
Ti	17,99	17,84

Chimica. — *Su un nuovo metodo di preparazione di alcune anidridi.* Memoria di G. ODDO e C. MANUELLI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Chimica agraria. — *Sulla Denitrificazione.* Nota di G. AMPOLA ed E. GARINO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Fisiologia. — *Modificazioni che subisce il sangue nelle regioni elevate per effetto della diminuita pressione barometrica.* Nota del dott. DESIDERIO KUTHY di Budapest, presentata dal Socio A. MOSO.

Nel 1863 il dott. Jourdanet pubblicava una Memoria col titolo: *De l'anémie des altitudes, et de l'anémie en général dans ses rapports avec la pression de l'atmosphère.* In questo lavoro e nell'opera successiva: *Intorno alla influenza della pressione dell'aria sulla vita*, Jourdanet ⁽¹⁾ affermava che sono generalmente anemici gli uomini che abitano in regioni più alte di 2150 metri.

Altre osservazioni fatte pure in America sulle Cordigliere e presentate da Viault ⁽²⁾ nel 1890 all'Accademia delle scienze di Parigi, tendevano invece a dimostrare che all'altezza di 4392 metri, il numero dei corpuscoli rossi è molto maggiore del normale. L'aumento si produce secondo Viault anche per altezze poco considerevoli di 1800 metri, come ad Arosa.

Questa contraddizione tra le osservazioni di Jourdanet e di Viault, si è mantenuta fino ad oggi, benchè siano divenuti molto numerosi i lavori pubblicati intorno a tale argomento. I primi e i più importanti di questi lavori, furono quelli di Müntz, di Egger e di Miescher, i quali confermarono le osservazioni del Viault. Non citerò per brevità la serie numerosa dei lavori pubblicati anche da Wolff e Köppe, Mercier, Sellier ed altri i quali affermarono che nell'uomo si produce un aumento dei corpuscoli rossi per altezze poco considerevoli; e che tale aumento deve considerarsi come una reazione del l'organismo per rimediare alla mancanza dell'ossigeno in causa

(¹) Jourdanet, *Influence de la pression de l'air sur la vie.* Tome premier, p. 176. Paris, 1875.

(²) Viault, *Sur l'augmentation considérable du nombre des globules rouges dans le sang chez les habitants des hauts plateaux de l'Amérique du sud.* Comptes rendus, tome 111, p. 917.

alla rarefazione dell'aria. Il dott. E. Grawitz pubblicò recentemente una critica di questi lavori (1). Mi limiterò ad accennare gli ultimi scritti che trattarono questo argomento.

Egli-Sinclair (2) trovò una diminuzione dell'emoglobina fermandosi parecchi giorni sulla vetta del Monte Bianco. Le osservazioni vennero fatte sopra di lui, sul dott. Guglielminetti e sul sig. Imfeld. Schumburg e Zuntz trovarono una diminuzione nella densità del sangue recandosi da Berlino a Zermatt e alla Bêtempshütte (2800 m. altezza) (3).

L'ultimo lavoro che venne stampato su questo argomento torna in appoggio della dottrina di Viault e di Miescher. Il prof. Oliver (4) avrebbe osservato un aumento dei corpuscoli rossi a Davoz che trovasi solo a 1580 metri.

L'ipotesi che il rapido aumento dei corpuscoli rossi, osservato a 1500 metri di altezza, dipenda da una reazione dell'organismo per la deficienza dell'ossigeno, accolta prima con entusiasmo, venne presto ritenuta insostenibile per varie ragioni. Infatti è noto che fino a 3000 metri ed anche più in alto, l'ossigeno non fa difetto al sangue, e la respirazione di lusso si mantiene oltre questo limite senza che si modifichi la frequenza e la profondità del respiro.

Grawitz suppose che si trattasse di un ispessimento del sangue dovuto alla perdita di acqua che avviene per l'evaporazione più rapida quando uno si trasporta in regioni dove l'aria è rarefatta. Contro tale ipotesi fecero osservare giustamente Schumburg e Zuntz che sarebbe troppo grande la perdita di acqua che deve subire il corpo perchè succeda un ispessimento del sangue. Sono parecchi litri di acqua che dovrebbero perdersi perchè il numero dei corpuscoli rossi passi da 5 a 6 milioni per mm.c. Se ciò fosse, sarebbe stato facile accorgersi della diminuzione di peso del corpo, il che non si è verificato.

L'ipotesi più verosimile è che si tratti di una differente distribuzione dei corpuscoli rossi e del plasma nell'organismo. Un fenomeno simile l'aveva già osservato S. Lesser (5) dopo il taglio del midollo nel sangue degli animali, e più recentemente Cohnstein e Zuntz (6) hanno prodotto dei mutamenti nella composizione del sangue anche maggiori di quelli che si osservarono

(1) E. Grawitz, *Ueber die Einwirkung des Höhenklimas auf die Zusammensetzung des Blutes*. Berl. Klin. Wochesch., 1895, n. 33 mid folg.

(2) Dott. Egli-Sinclair, *Sur le mal de montagne*. Annales de l'Observatoire du Mont-Blanc, publiés par M. Vallot, p. 109.

(3) Schumburg und N Zuntz, *Zur Kenntniss der Einwirkungen des Hochgebirges auf den menschlichen Organismus*. Arch. f. d. gesam. Physiologie, 1896, 63 Bd., p. 491.

(4) G. Oliver, *A contribution to the study of the Blood and the Circulation*. Croonian lectures. British Medical Journal. June, 1896.

(5) Archiv. für Anatomie und Physiol. 1878, p. 41.

(6) Schumburg und Zuntz, opera citata, p. 491.

nell'uomo sulle montagne, per mezzo della contrazione e del rilasciamento dei vasi sanguigni. Con questo metodo Cohstein e Zuntz ottennero artificialmente delle variazioni da $2\frac{1}{2}$ fino a $4\frac{1}{2}$ milioni.

Mi sono occupato di questo problema solo dal punto di vista critico, per esaminare l'esattezza dei metodi adoperati fino ad ora in questo studio dagli autori e vedere quanto fossero attendibili i risultati con essi conseguiti. Le mie esperienze si dividono in due parti: nella prima ho studiato la composizione del sangue dei conigli, tenendoli in un'atmosfera che mantenevo artificialmente più bassa della normale; nella seconda ho studiato il mio sangue, quello di un'altra persona per nome Giacinto, e di parecchi animali, recandomi dal 9 al 14 maggio 1896 a Gressoney la Trinité che trovai a 1627 m. di altezza.

*Ricerche sui conigli fatte nella campana pneumatica
con corrente continua ed abbondante di aria.*

Queste indagini sono simili a quella che Regnard e Jaruntowski avevano già fatto con metodo analogo. L'apparecchio del quale mi servii è quello stesso esistente nell'Istituto fisiologico di Torino che ho descritto nella mia precedente Memoria ⁽¹⁾. Adoperai esclusivamente dei conigli, i quali pesavano da 1500 gr. a 2000 gr. Questi animali venivano messi uno per volta sotto una grande campana di vetro della capacità di 18 litri. Entro questa campana i conigli vivevano bene per settimane intere ad una pressione barometrica di poco inferiore a quella che vi è sulla vetta del Monte Rosa, cioè a m. 4560 di altezza. Ogni giorno gli animali venivano ricondotti per circa mezz'ora alla pressione normale per dare loro nuovo nutrimento e fare la pulizia della campana. La pressione dell'acqua potabile nella pompa che produceva l'aspirazione dell'aria era di circa 4 atmosfere. Una valvola a mercurio, che venne già descritta insieme a tutto l'apparecchio nella Memoria precedente, serviva a mantenere giorno e notte costante la pressione a 30 centim. di mercurio in meno della pressione atmosferica. Un contatore messo sul-tubo di entrata dell'aria, segnava i litri di aria che passavano sotto la campana.

I corpuscoli rossi del sangue li contai col metodo di Malassez. La determinazione dell'emoglobina la feci coll'apparecchio del Fleischl. La densità del sangue la determinai col metodo del Hammerschlag. Nella seguente tabella sono contenuti i risultati di tre serie di osservazioni fatte sopra tre conigli differenti.

(1) D. Kuthy, *Azione dell'aria rarefatta sulla virulenza del diplococco della polmonite*. Rendic. Acc. dei Lincei, 1896, vol. V, 2° sem., fasc. 1.

Osservazioni fatte sopra tre conigli tenuti nell'aria alla pressione normale e in quella rarefatta alla pressione di 440 mm.

	Media dei valori trovati nelle osservazioni fatte parecchi giorni di seguito.	Dopo 24 ore che il coniglio è stato sotto la campana ad una pressione di circa 440 mm.	Dopo 48 ore che il coniglio è stato sotto la campana alla pressione di circa 440 mm.	Dopo 72 ore che il coniglio trovasi sotto la pressione di circa 440 mm.	Dopo 96 ore che il coniglio trovasi sotto la pressione di circa 440 mm.
--	---	--	--	---	---

1° Coniglio.

Numero dei corpuscoli sanguigni rossi .	6,560,000	6,800,000	7,360,000		
Emoglobina . .	80-85 %	80-85 %	90-95 %		
Peso specifico del sangue .	1,056	1,057	1,058		

2° Coniglio.

Numero dei corpuscoli sanguigni rossi .	5,520,000	6,400,000	6,720,000	6,480,000	
Emoglobina . .	70-75 %	80-85 %	85-90 %	85-90 %	
Peso specifico del sangue .	1,055	1,056	1,057	1,058	

3° Coniglio.

Numero dei corpuscoli sanguigni rossi .	6,240,000	6,000,000	6,720,000	6,400,000	6,960,000
Emoglobina . .	70-75 %	70-75 %	70-75 %	70-75 %	70-75 %
Peso specifico del sangue .	1,053	1,053	1,056	1,056	1,056

Due fatti risultarono da queste osservazioni: la prima e la più grave è l'inesattezza dei metodi adoperati in tali ricerche, la quale appare dalla mancanza di corrispondenza nei risultati ottenuti con questi tre metodi: la seconda è il mutamento probabile che subisce la composizione del sangue nei vasi della pelle dei conigli sottoposti all'azione dell'aria rarefatta.

Nella terza esperienza vediamo ad es. che il numero dei corpuscoli sanguigni varia da 6,000,000 a 6,960,000, mentre rimane costante il potere colorimetrico del sangue fra 70 e 75 %.

Si potrebbe supporre che i corpuscoli abbiano perduto una parte della loro emoglobina, ma è assai più probabile che si tratti qui di errori nei metodi di ricerca, perchè tanto l'apparecchio del Fleischl quanto quello del Malassez non permettono, malgrado ogni diligenza, di ottenere dei risultati che vadano esattamente d'accordo. Basta ripetere una serie di osservazioni

sul medesimo animale a persuadersi che questi metodi non possono dare una corrispondenza perfetta, benchè siano essi tra i mezzi migliori che ora abbiamo per l'esame del sangue.

L'errore che si commette nella determinazione dell'emoglobina coll'emo-metro del Fleischl può giungere fino all'8 %. Più esatta è la determinazione del peso specifico del sangue col metodo Hammerschlag, ma non completamente sicura.

*Osservazioni fatte a Gressoney la Trinité (m. 1627)
sulla composizione del sangue nell'uomo e negli animali.*

Ho scelto Gressoney la Trinité per i miei studi, perchè è uno dei villaggi più elevati che vi siano sui fianchi delle Alpi, e perchè ero sicuro di trovare nell'albergo Thedy tutti i comodi indispensabili per non cambiare regime di vita.

Una settimana prima che io partissi, cominciai ad esaminare ogni giorno il mio sangue e quello di una persona che doveva accompagnarmi a Gressoney. Una serie di ricerche preliminari la feci sopra un cane del peso di 10,300 gr. e su due conigli dei quali uno pesava 1,630 gr. e l'altro 1,550 gr. Ho procurato che il regime mio e del mio compagno si mantenesse possibilmente eguale e le determinazioni del sangue ho sempre cercato di farle nella medesima ora per ciascuno degli individui soggetti alle osservazioni.

Per l'uomo le osservazioni vennero fatte prima della colazione, cioè fra le 10 e le 13, e dopo l'esame del sangue si mangiava, alle ore 13,30.

Nella seguente tabella sono indicati i valori delle osservazioni. Devo avvertire che, per eliminare completamente la fatica, siamo andati in ferrovia da Torino a Pont S. Martin e di là in vettura fino a Gressoney la Trinité.

*Esame del sangue dell'uomo e degli animali
fatto in Torino e in Gressoney la Trinité. (Altezza m. 1627).*

	Media delle osservazioni fatte in Torino, altezza m. 276.	Gressoney la Trinité.			
		1° giorno	2° giorno	3° giorno	4° giorno
Coniglio del peso di 1630 gr.					
Numero dei corpuscoli sanguigni rossi.	6,000,000	6,240,000	6,880,000	6,720,000	6,080,000
Emoglobina	75-80 %	75-80 %	80-85 %	75-80 %	75-80 %
Peso specifico del sangue .	1,052	1,056	1,058	1,053	1,052

	Media delle osservazioni fatte in Torino, altezza m. 276.	Gressoney la Trinité.			
		1° giorno	2° giorno	3o giorno	4o giorno
Coniglio di 1550 gr.					
Numero dei corpuscoli sanguigni rossi.	6,800,000	7,040,000	7,200,000	6,580,000	6,620,000
Emoglobina	75-80 %	75-80 %	80-85 %	75-80 %	75-80 %
Peso specifico del sangue .	1,056	1,058	1,061	1,057	1,058
Cane 10,300 gr.					
Numero dei corpuscoli sanguigni rossi.	5,160,000	5,960,000	5,040,000	5,240,000	5,120,000
Emoglobina	80-85 %	80-85 %	80-85 %	80-85 %	80-85 %
Peso specifico del sangue .	1,057	1,058	1,057	1,056	1,057
Giacinto 58 Kg.					
Numero dei corpuscoli sanguigni rossi.	4,320,000	4,600,000	4,720,000	5,560,000	4,800,000
Emoglobina	95-100 %	95-100 %	95-100 %	100 %	85-90 %
Peso specifico del sangue .	1,058	1,060	1,060	1,061	1,056
Dott. Kuthy 65,5 Kg.					
Numero dei corpuscoli sanguigni rossi.	4,300,000	4,040,000	4,880,000	5,600,000	4,960,000
Emoglobina	85-90 %	80-85 %	90-95 %	90-95 %	80-90 %
Peso specifico del sangue .	1,058	1,060	1,061	1,060	1,058

Stando ai risultati contenuti in questa tabella, parrebbe dunque che nei conigli si produsse, durante i due primi giorni che furono portati a Gressoney, un aumento nella densità del sangue, mentre rimane costante l'emoglobina. Nel terzo e quarto giorno il sangue dei conigli tende a riprendere la composizione che aveva prima in Torino.

Oltre all'avvertenza già fatta riguardo alla inesattezza dei metodi, devo avvertire che qui successe un'altra complicazione che rende anche meno attendibili i risultati.

Il giorno che arrivammo a Gressoney, che fu il 9 maggio, nevicò: non essendo possibile trovare erba fresca sotto la neve, i conigli furono alimentati con un cibo che conteneva certo meno acqua. Nel 3° e 4° giorno invece furono nuovamente alimentati con erba. Questo incidente, al quale non ho potuto rimediare, potrebbe essere assai più che la rarefazione dell'aria, la causa dell'aumento di densità osservato nel sangue dei conigli.

Nel cane vi fu solo nel primo giorno un aumento nel numero dei corpuscoli sanguigni, il quale crebbe da 5,160,000 a 5,960,000. Anche la densità del sangue sarebbe cresciuta, ma l'aver trovata nessuna variazione nella emoglobina rende incerta questa serie di osservazioni.

Le modificazioni osservate nel sangue di Giacinto si accordano con quanto avevano osservato Vialt, Müntz, Egger e Miescher. In esso l'aumento dei corpuscoli rossi nel sangue fu progressivo e costante nei primi tre giorni in Gressoney, e anche le determinazioni dell'emoglobina e della densità del sangue coincidono meglio che non nelle altre osservazioni che ho esposto precedentemente per mostrare un inspessimento del sangue nei vasi della pelle.

Nelle osservazioni fatte sopra me stesso, cercai di ovviare ad una perdita maggiore di acqua dovuta alla evaporazione più rapida nell'aria rarefatta di Gressoney. Cominciai a tale intento, mentre ero a Torino, col bere una quantità minima di acqua. Regolai il mio regime in modo che il liquido ingerito nelle 24 ore era solo di circa 1400 cc. e la quantità di urina emessa nella giornata variava tra i 900 e i 1000 cc.

Il numero dei corpuscoli sanguigni in queste condizioni di regime era in media 4,300,000. L'emoglobina 85 a 90 %, il peso specifico del sangue 1,058.

Il giorno che mi posi in viaggio per Gressoney cominciai a bere 2000 cc. di liquido. Questa differenza nel regime dell'acqua forse impedì che nel primo giorno si producesse l'aumento dei corpuscoli rossi, che vedemmo in Giacinto, nel cane e nei conigli. Dopo benchè continuassi a bere 2000 cc. di liquido al giorno comparve egualmente un inspessimento del sangue.

In tutte le osservazioni che feci a Gressoney vi sarebbe dunque un accenno ad un aumento nel numero dei corpuscoli rossi e nella densità del sangue.

Queste osservazioni però non le credo sufficienti per stabilire che vi fu un mutamento generale nella composizione del sangue per effetto della depressione barometrica. Questi studi si devono rifare con metodi più esatti per l'esame del sangue. Sopra tutto è necessario tenere calcolo delle perdite di acqua che subisce il nostro organismo a traverso i polmoni, la pelle ed i reni.

È probabile che nelle regioni elevate l'azione più intensa della luce sui vasi sanguigni, e la rarefazione dell'aria, producano una modificazione del circolo per la quale diventi più abbondante il numero dei corpuscoli rossi nei vasi della pelle. In tal caso il plasma del sangue si accumulerebbe nelle parti profonde del corpo. La meno probabile di tutte le ipotesi è quella che ebbe maggior favore fino a questi ultimi giorni, che si tratti cioè di un aumento reale di nuovi corpuscoli rossi.

CORRISPONDENZA

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La Società geologica di Manchester e l'Istituto meteorologico di Auncarest.

Annunciano l'invio delle proprie pubblicazioni:

Il R. Istituto di studi superiori di Firenze; la Società geologica di Calcutta; la Società zoologica di Londra; la Facoltà delle scienze di Marsiglia.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

dal 10 agosto al 6 settembre 1896.

Cattaneo G. — Le gobbe e le callosità dei cammelli in rapporto alla questione dell'ereditarietà dei caratteri acquisiti. Milano, 1896. 8°.

Del Lungo C. — Sul meccanismo delle forze a distanza. Venezia, 1896. 8°.

Fermat. — Oeuvres T. II. Paris, 1896. 4°.

Gallardo A. — La Carioquinensis. Buenos Aires, 1896. 8°.

Heinrichs A. e Biese E. — Travaux géographiques exécutés en Finlande. Mé-téorologie et magnétisme terrestre. Helsingfors, 1896. 8°.

Jatta G. — Fauna u. Flora des Golfes von Neapel. XXIII. — I Cefalopodi (sistemica). Berlin, 1896. 4° (*acq.*).

Marson L. — Sui ghiacciai del Massiccio del M. Disgrazia o Pizzo Bello. Roma, 1896. 8°.

Mueller F. v. — Phenerogams and vascular Cryptogams. Melbourne, s. d. 8°.

Ricco A. — Righe spettrali atmosferiche osservate sull'Etna, a Nicolosi, in Catania. Roma, 1896. 4°.

Riem J. — Ueber eine frühere Erscheinung des Kometen 1881 III, Tebbut. Göttingen, 1896. 8°.

Saint-Lager. — La Vigne du Mont Ida et le Vaccinium. Paris, 1896. 8°.

Id. — Les Gentianella du Groupe Grandiflora. Paris, s. d. 8°.

Id. — Les nouvelles flores de France. Paris, 1894. 8°.

Saya G. — Nuova proiezione polare per planisferi celesti, e sue applicazioni. Roma, 1896. 8°.

Steiner J. e Schläfli L. — Der Briefwechsel. Bern, 1896. 8°.

Trabucco G. — Sulla posizione ed età delle argille galestrine e scagliose di Flysch e delle serpentine terziarie dell'Appennino settentrionale. Firenze, 1896. 4°.

Valenti G. e Pisenti G. — Sopra un mostro gastro-acefalo umano. Perugia, 1896. 8°.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 20 settembre 1896.

Fisica. — *Risultati delle misure fatte per la determinazione sperimentale della direzione di un campo magnetico uniforme dall'orientazione del magnetismo da esso indotto.* Nota del dott. G. FOLGHERAITER, presentata dal Socio BLASERNA.

In una Nota precedente ⁽¹⁾ ho stabilito il metodo di misura della distribuzione del magnetismo libero in determinati oggetti, ed il modo di dedurre dalle misure l'orientazione del loro asse magnetico: espongo ora i risultati avuti.

1. Mi sono costruito una serie di cilindri cavi di diametro esterno e spessore eguali; le altezze rispettive variano tra mm. 22,7 e mm. 117, ciò che corrisponde da poco più di un terzo del diametro a circa il doppio, essendo esso eguale in media a mm. 58,8.

Tutti i cilindri furono disposti entro il forno in modo, che il loro asse durante la cottura rimanesse verticale; naturalmente le loro dimensioni furono prese dopo la cottura.

L'ago dell'intensimetro di forma anulare aveva il diametro di mm. 22, e la distanza del suo centro dal punto più avvicinato dell'oggetto, che si faceva poggiare contro la lastrina di ottone, come è stato esposto nella Nota citata, era costantemente eguale a mm. 25,5.

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella I, dove la 1^a colonna dà il numero progressivo dei cilindri in ordine della loro altezza; la 2^a colonna ne dà l'altezza relativa; la 3^a l'inclinazione del loro asse magnetico

(1) Vedi questi Rendiconti, serie 5^a, vol. V, 2° sem., 1896, pag. 127.

calcolata in base alla quantità di magnetismo libero trovato nei quattro punti della sezione normale; la 4^a colonna dà l'inclinazione *ridotta*, coll'immaginare cioè riunito il magnetismo nei quattro punti della sezione normale e col togliere all'azione complessiva di ciascun cilindro, quando è avvicinato uno dei quattro punti, quella dovuta agli altri tre secondo la formola (1) della Nota già citata; la 5^a colonna dà la differenza tra i valori della 4^a e l'inclinazione del campo magnetico terrestre, che ha prodotto la magnetizzazione.

TABELLA I.

Oggetti	Altezza	Inclinazione dell'asse magnetico		Differenza tra l'inclinazione ridotta e quella del campo
		calcolata	ridotta	
1	mm. 22,7	62° 32'	73° 57'	+ 16° 17'
2	24,0	63 0	73 38	15 58
3	27,5	64 20	72 55	15 15
4	28,0	66 25	74 25	16 45
5	41,0	67 55	72 15	14 35
6	51,8	67 50	70 30	12 50
7	55,0	67 40	69 45	12 5
8	92,5	69 39	68 59	11 19
9	104,5	69 50	68 51	11 11
10	117,0	69 50	68 30	10 50

2. Mi sono costruito un'altra serie di cilindri cavi, tutti a press' a poco della stessa altezza e spessore ma di diametro esterno diverso. La cottura degli oggetti e le misure sulla distribuzione del magnetismo libero furono fatte nelle identiche condizioni di prima.

I risultati avuti sono raccolti nella seguente tabella:

TABELLA II.

Oggetti	Altezza	Diametro	Inclinazione dell'asse magnetico		Differenza tra l'inclinazione ridotta e quella del campo
			calcolata	ridotta	
A	mm. 104,5	mm. 57,4	69° 50'	68° 51'	+ 11° 11'
B	100,0	71,5	65 10	65 10	7 30
C	107,5	73,5	63 50	64 14	6 34
D	105,2	86,1	62 55	64 6	6 26
E	98,5	91,7	62 40	63 51	6 11
F	106,0	92,9	62 30	63 41	6 1
G	104,0	111,0	62 17	63 53	6 13

Dall'esame di queste due tabelle si deduce:

Che tanto l'inclinazione calcolata quanto quella ridotta risultano sempre più grandi dell'inclinazione del campo. In cilindri poco alti la differenza tra l'inclinazione calcolata e quella del campo sono relativamente piccole: invece le differenze tra l'inclinazione ridotta e quella del campo sono assai grandi. A seconda che cresce la lunghezza dei cilindri, rimanendo costante il loro diametro, i valori dell'inclinazione calcolata e ridotta si avvicinano e per una determinata lunghezza diventano eguali. Per lunghezze maggiori l'inclinazione ridotta risulta un po' minore di quella calcolata, e le sue differenze dall'inclinazione del campo variano pochissimo.

In cilindri sufficientemente lunghi rispetto alla distanza, a cui si colloca l'oggetto dall'ago ed alle dimensioni di questo, le differenze tra l'inclinazione ridotta e quella del campo vanno successivamente diminuendo al crescere del diametro, dapprima rapidamente ma poi molto lentamente ⁽¹⁾; sicchè sembra probabile, che in cilindri di dimensioni diverse, purchè sufficientemente lunghi e di diametro abbastanza grande, le differenze tra le due inclinazioni si conservino pressochè eguali, almeno entro i limiti degli errori possibili.

Questa conclusione è importante, perchè mostra, che con opportune correzioni si può con sufficiente approssimazione dedurre in base alla distribuzione apparente del magnetismo libero la direzione, in cui ha agito la forza magnetizzante; ma nel medesimo tempo le differenze assai marcate tra l'inclinazione del campo e quella del magnetismo indotto fanno vedere, che l'ipotesi stabilita per dedurre dalle misure la direzione dell'asse magnetico è sempre difettosa, si contemplino o no le azioni delle varie parti dei cilindri. Secondo quell'ipotesi si considerano i quattro punti della sezione normale come quattro poli, di cui i due massimi dovrebbero dare la somma di due magnetismi omonimi, ed i due minimi la somma di magnetismi opposti. Ora, mentre nelle calamite comuni le azioni del magnetismo libero dei vari punti influiscono per ragione di simmetria egualmente sui due estremi, che vengono considerati come poli, qui quando si avvicina all'intensimetro un massimo oltre la sua azione si misura quella dei punti prossimi, la cui intensità è minore, e va diminuendo colla loro distanza; invece quando all'intensimetro si avvicina un minimo alla propria azione si aggiunge quella dei punti prossimi, che è maggiore, e che va aumentando colla loro distanza. Per conseguenza il valore φ dei massimi non viene modificato, nello stesso rapporto che il valore φ' dei minimi, ma in rapporto minore, e quindi per

(1) Nelle mie ricerche non ho esaminato cilindri di diametro maggiore di 11 cm. per la ragione che i vasi antichi, nei quali dovrò studiare la distribuzione del magnetismo, non hanno basi di diametro di molto maggiore; e del resto oggetti più grandi non avrei potuto cuocerli nel mio forno che in posizione verticale, mentre che per compiere il mio studio era necessario disporli in diverse orientazioni, come verrà in seguito esposto.

la componente orizzontale si ha un valore $\varphi - \varphi'$ diminuito, e per la componente verticale un valore $\varphi + \varphi'$ aumentato, e l'inclinazione dell'asse magnetico dedotta dal rapporto $\frac{v}{h}$, secondo l'ipotesi fatta, riescirà tanto più grande dell'inclinazione del campo, quanto più sarà diverso il rapporto, nel quale il magnetismo libero dei vari punti influirà sul valore dei massimi e dei minimi, ossia quanto più rapidamente cresce o diminuisce l'intensità magnetica da punto a punto, o in altre parole quanto più piccolo è il diametro dei cilindri e quanto più grande è la differenza tra i valori dei massimi e dei minimi.

3. Ho studiato quale sia la precisione, colla quale si arriva a determinare la direzione del campo magnetico inducente dalla direzione del magnetismo indotto, quando i cilindri d'argilla vengano cotti in diverse orientazioni; a tale scopo li ho disposti entro il forno sopra un piano, che poteva essere tenuto a volontà più o meno inclinato per mezzo di piccoli cunei di argilla cotta.

Per poter mettere in relazione l'inclinazione del magnetismo indotto negli oggetti coll'inclinazione del loro asse geometrico rispetto alla direzione del campo magnetico terrestre, ho stabilito di esprimere l'inclinazione dei medesimi dall'angolo formato dal loro asse geometrico con un piano inclinato di $32^{\circ} 20'$ sull'orizzonte e disposto in modo, che la normale ad esso sia parallela alla direzione del campo magnetico terrestre: di più ho calcolato l'inclinazione dell'asse magnetico degli oggetti mediante i valori della componente verticale del magnetismo indotto presa nel senso dell'asse geometrico e della componente orizzontale presa in senso ad esso normale ⁽¹⁾. In tal modo l'orientazione degli oggetti e l'inclinazione della forza magnetizzante rispetto ai medesimi sono espresse dallo stesso angolo α ⁽²⁾, ed eguale a questo stesso angolo dovrebbe pure risultare l'inclinazione del magnetismo indotto, se questa potesse venir calcolata in base alla vera distribuzione del magnetismo.

Nelle seguenti due tabelle sono riuniti i risultati avuti dalle misure fatte su cilindri cavi di egual diametro ma di altezze diverse. I numeri della prima colonna corrispondono ad oggetti di già studiati nella tabella I: nelle altre colonne della tabella III è notata l'inclinazione *calcolata* del magnetismo indotto, quando l'asse geometrico dei cilindri aveva durante la cottura le

⁽¹⁾ Questa modificazione, a quanto fu esposto nella Nota antecedente per il calcolo dell'inclinazione dell'asse magnetico, non ne altera punto le conclusioni.

⁽²⁾ Si ha un'inclinazione dell'oggetto $= 0^{\circ}$, quando esso poggia con una generatrice sul piano inclinato di $32^{\circ} 20'$, ed il suo asse geometrico si trova nel piano del meridiano magnetico; l'inclinazione α dell'oggetto è $57^{\circ} 40'$ se il suo asse è verticale, $\alpha = 90^{\circ}$ se l'asse geometrico è normale al piano inclinato di $32^{\circ} 20'$ sull'orizzonte, e quindi sta nella direzione del campo magnetico terrestre. L'inclinazione della forza induttrice rispetto agli oggetti viene espressa dagli stessi angoli.

diverse inclinazioni α ; nella tabella III *bis* si hanno le corrispondenti inclinazioni dell'asse geometrico *ridotte*.

TABELLA III.

Oggetti	Altezza	$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 23^\circ$	$\alpha = 40^\circ$	$\alpha = 57^\circ 40'$	$\alpha = 76^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
5	mm. 41,0	1° 12'			67° 55'		91° 38'
6	51,8	1 12		51° 34'	67 50		91 20
7	55,0	1 48	30° 45'	51 25	67 40	78° 40'	90 0
8	92,5	— 0 21	31 0	52 15	69 39	79 0	88 56
10	117,0	— 1 26	32 0	53 20	69 50	79 45	89 2

TABELLA III *bis*

Oggetti	Altezza	$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 23^\circ$	$\alpha = 40^\circ$	$\alpha = 57^\circ 40'$	$\alpha = 76^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
5	mm. 41,0	1° 12'			72° 15'		91° 38'
6	51,8	1 12		55° 2'	70 30		91 20
7	55,0	1 48	33° 33'	54 24	69 45	79° 47'	90 0
8	92,5	— 0 21	30 7	51 16	68 59	78 37	88 56
10	117,0	— 1 26	30 14	51 24	68 30	79 2	89 2

Nelle seguenti due tabelle sono riuniti i risultati avuti operando su cilindri a press' a poco della stessa altezza ma di diametro diverso: le lettere della colonna 1^a corrispondono ad oggetti già studiati nella tabella II. Nelle altre colonne della tabella IV è notata l'inclinazione *calcolata* dell'asse magnetico dei vari cilindri, quando questi erano stati posti col loro asse geometrico durante la cottura nelle diverse inclinazioni α ; nella tabella IV *bis* poi sono date le corrispondenti inclinazioni dell'asse magnetico *ridotte*.

TABELLA IV.

Oggetti	Altezza	Diametro	$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 24^\circ$	$\alpha = 39^\circ$	$\alpha = 57^\circ 40'$	$\alpha = 76^\circ 30'$	$\alpha = 90^\circ$
A	mm. 104,5	mm. 57,4	— 0° 27'	33° 0'	51° 20'	69° 50'	79° 45'	89° 2'
C	107,5	73,5	+ 0 41	28 50	47 35	63 50	78 57	88 44
F	106,0	92,9	— 1 12	28 30	45 25	62 30	77 51	91 16
G	104,0	111,0	+ 0 55	26 10	42 40	62 17	77 7	91 18

TABELLA IV *bis*.

Oggetti	Altezza	Diametro	$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 24^\circ$	$\alpha = 39^\circ$	$\alpha = 57^\circ 40'$	$\alpha = 76^\circ 30'$	$\alpha = 90^\circ$
A	mm. 104,5	mm. 57,4	— 0° 27'	31° 12'	49° 22'	68° 51'	79° 2'	89° 2'
C	107,5	73,5	+ 0 41	30 6	48 5	64 14	79 8	88 44
F	106,0	92,9	— 1 12	29 46	46 54	63 41	78 26	91 16
G	104,0	111,0	+ 0 55	27 46	44 40	63 53	77 57	91 18

Dall'esame delle tabelle III e IV, risulta che le differenze tra il valore dell'inclinazione della forza induttrice e quello dell'asse magnetico degli oggetti, è molto piccola nei casi in cui l'inclinazione del campo è 0° o 90° : esse sono ora positive ora negative. Non posso qui riportare tutte le misure, che hanno servito per fare i calcoli; mi basta solo accennare, che nel caso in cui l'inclinazione del campo è 0° si hanno nei quattro punti della sezione normale quattro massimi, due massimi nord agli estremi della generatrice rivolta verso il basso, che poggiava cioè sul portaoggetti, e due massimi sud agli estremi dell'altra generatrice determinante la sezione normale. Tanto sulla base superiore che sull'inferiore perciò vi è un polo nord ed un polo sud, e la linea neutra non si discosta generalmente che di poco dal diametro perpendicolare alla sezione normale.

Per dare un esempio del modo come varia l'intensità magnetica sopra ciascuna delle due basi porto sopra un diagramma i valori ottenuti dall'esame

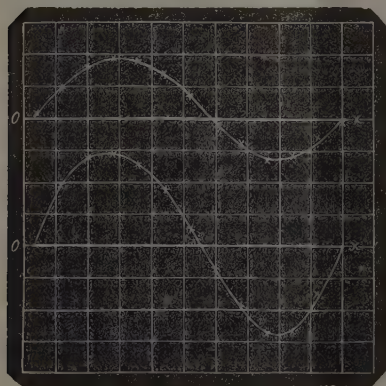


FIG. 1.

dell'oggetto n. 10, dopochè era stato collocato entro il forno coll'inclinazione dell'asse geometrico eguale a zero. La prima curva si riferisce alla base inferiore, la seconda alla base superiore.

Le ordinate danno l'intensità magnetica dei vari punti; le positive indicano magnetismo nord, le negative magnetismo sud; le ascisse danno lo spostamento angolare dei vari punti partendo dalla linea neutra.

Nelle due curve le ordinate corrispondenti alla medesima ascissa danno i due valori dell'intensità ma-

gnetica agli estremi di una stessa generatrice.

Si vede che nei punti corrispondenti delle due basi si ha la stessa specie e, press' a poco, la stessa quantità di magnetismo, e che i punti massimi e minimi delle curve si corrispondono perfettamente. In ambedue i casi si ha un'area maggiore per il magnetismo nord che per quello sud, ed anche i quattro massimi non hanno intensità assolute eguali, ma, come nell'esempio riportato, quasi sempre i massimi nord sono più intensi dei massimi sud; ciò è con molta probabilità dovuto al magnetismo temporaneo indotto dalla Terra, che per la disposizione dell'oggetto rispetto all'ago durante la misura rinforza il magnetismo nord, ed agisce in senso contrario a quello sud. Ma nel calcolo delle componenti esso non porta alcuna influenza: di fatto la componente verticale è data dalla differenza dei due massimi nord o dei due massimi sud, e quella orizzontale dalla differenza tra un massimo nord ed uno sud; per cui sempre l'azione del magnetismo temporaneo viene eliminata.

È evidente anche, che i 4 punti della sezione normale per ragione di simmetria dovrebbero essere influenzati a press' a poco nello stesso rapporto dall'azione del magnetismo libero dei punti a loro vicini; per cui non esistono in questo caso, o sono assai piccoli gli errori dipendenti dalle azioni di questi, ed il valore delle componenti del magnetismo indotto è indipendente dall'inesattezza del metodo che dà i valori di φ e φ' . Esclusa tale causa d'errore, le differenze dal valore 0° dipendono dalle irregolarità nella forma degli oggetti, dall'incertezza nel collocarli nella dovuta posizione per la cottura e avanti all'intensimetro, e dagli errori di lettura. Ci possiamo così pure formare un criterio dell'errore, che nelle diverse orientazioni dei vari oggetti è dovuto esclusivamente al metodo adoperato per la determinazione del magnetismo libero, errore che, come risulta dalle tabelle, è considerevolmente più grande di quello dovuto alle altre cause sommate assieme, specialmente quando l'inclinazione è molto diversa da 0° o 90°.

Anche quando l'asse dei cilindri è parallelo alla direzione del campo, e l'inclinazione perciò è 90°, i quattro punti della sezione normale vengono influenzati dai punti vicini a press' a poco nello stesso modo: di fatto studiando gli oggetti all'intensimetro si trova in questo caso un polo unico per base, e la quantità di magnetismo libero nei vari punti della periferia è a press' a poco quasi sempre eguale, sicchè si può immaginare, che il cilindro sia costituito da una serie di calamite disposte una vicina all'altra coi loro assi paralleli e coi poli d'intensità eguale. Se in questo caso quindi si riportano sopra un diagramma i valori dell'intensità ottenuti nei diversi punti delle due basi, si hanno due linee parallele, o quasi, all'asse delle ascisse, (fig. 2) una colle ordinate positive, corrispondente alla polarità nord della base inferiore, l'altra colle ordinate negative corrispondente alla polarità sud della base superiore. Il diagramma qui unito dà la distribuzione del magnetismo libero sopra le due basi del cilindro n. 7, quando esso è stato collocato durante la cottura col proprio asse nella direzione del campo magnetico terrestre.

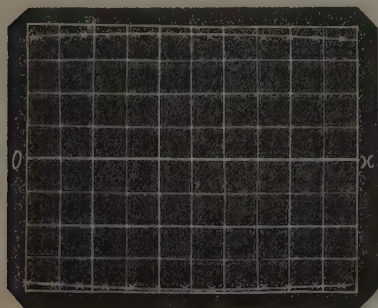


FIG. 2.

Il valore della componente orizzontale del magnetismo indotto dato da $\varphi - \varphi'$ è naturalmente zero o assai vicino a zero. Talvolta però si verificano dei casi, in cui la quantità di magnetismo libero non è costante nei diversi punti della periferia delle due basi, e apparentemente sembra, che la componente orizzontale abbia un valore abbastanza grande: ma in questi casi i massimi sono disposti agli estremi di una generatrice ed i minimi agli estremi dell'altra generatrice, che determinano la sezione normale, ed i cilindri si

comportano, come se fossero costituiti da calamite perfette, una vicina all'altra, tutte coi loro assi paralleli, ma coi poli d'intensità, che varia regolarmente, seguendo il cammino della periferia, da un massimo ad un minimo e viceversa: sicchè se la componente orizzontale si deduce dalla media dei due valori di $\varphi - \varphi'$ ottenuti sulle due basi, il valore suo diventa assai piccolo, e l'inclinazione dell'asse magnetico risulta circa 90° .

Riporto come esempio le misure sulla distribuzione del magnetismo libero avute esaminando il cilindro G della tabella IV, dopochè fu cotto coll'asse geometrico nella direzione del campo magnetico terrestre. I numeri della 1^a riga danno le intensità alla base superiore partendo da un punto della sezione normale: quelli della 2^a riga danno le intensità alla base inferiore partendo dallo stesso punto, sicchè i numeri corrispondenti delle due righe danno l'intensità agli estremi di una stessa generatrice.

TABELLA V.

Sud	—	17,0	16,6	16,6	16,1	14,2	12,2	10,3	10,5	11,9	14,0	15,7	16,6
Nord	+	15,5	15,4	15,0	14,0	12,0	11,0	10,0	10,5	11,0	11,2	12,0	14,0

Si vede bene come la differenza d'intensità nei vari punti di ciascuna periferia è molto marcata, ma che agli estremi di ogni generatrice l'intensità varia a press'a poco nel medesimo modo, e se si calcola l'inclinazione dell'asse magnetico determinando il valore delle componenti dalla media dei valori di φ e φ' ottenuti sulle due basi si ha $91^\circ 18'$, giacchè la

$$\text{Componente orizzontale} = \frac{15,5 - 10,0 + (-17,0) - (-10,3)}{2} = -0,6$$

$$\text{Componente verticale} = \frac{15,5 - (-17,0) + 10,0 - (-10,3)}{2} = +26,4$$

Ma se per la forma speciale di un oggetto non si potessero avere le misure sulla distribuzione del magnetismo libero su ambedue le basi, e si dovesse calcolare l'inclinazione magnetica colle misure fatte sopra una sola di esse, evidentemente si correrebbe il rischio di ottenere per l'inclinazione dell'asse magnetico un risultato assai diverso dal vero. Di fatto supponendo date della tabella V, solamente o le misure sul polo nord o quelle sul polo sud, si ricaverebbero rispettivamente come valori dell'inclinazione dell'asse magnetico

$$\text{arc tang} \frac{15,5 + 10,0}{15,5 - 10,0} = 77^\circ 50' \quad \text{e} \quad \text{arc tang} \frac{17,0 + 10,3}{17,0 - 10,3} = 76^\circ 13'$$

Questo esempio mostra, quanto poco si possa fidarsi delle misure fatte su di una sola base dei cilindri per calcolare l'inclinazione del loro asse magnetico.

Il seguito verrà esposto in un'altra Nota.

Fisica. — *Dell'influenza del solvente sulla velocità degli joni* (1). Nota del dott. prof. CARLO CATTANEO, presentata dal Socio BLASERNA.

Ben limitate sino ad ora sono le ricerche che riguardano la misura diretta del numero di trasporto degli joni relativi ai varî sali; ad esse sono legati i nomi di Hittorf, Wiedemann, Weische, Bourgoin, Kuschel, Kirmis, Lenz, Löb und Nernst, Kistiakowski, Bein (2) i quali si occuparono di sole soluzioni acquose; e per quanto concerne soluzioni di sali in altri solventi, la teoria della dissociazione elettrolitica non è in possesso che dei dati del Campetti, il quale determinò nel 1894 il numero di trasporto degli anioni del cloruro di litio e del nitrato di argento in soluzione di alcool etilico e di alcool metilico (3). Tal genere di ricerche non può a meno di essere piuttosto limitato in causa delle grandi difficoltà sperimentali che si presentano nelle determinazioni; le soluzioni di certi sali in certi solventi offrono in primo luogo al passaggio della corrente una resistenza estremamente grande tanto più che per evitare od attenuare il rimescolamento della soluzione, si è obbligati a far uso di apparecchi tali che l'anodo ed il catodo restino separati da una colonna liquida di lunghezza non indifferente; in secondo luogo durante l'elettrolisi avvengono spesso delle reazioni secondarie che mal si riesce a definire e delle quali non si può valutare l'effetto che in modo alquanto incerto; in terzo luogo si verificano altra volta reazioni secondarie fra il metallo che funziona da anodo ed il sale od il solvente; infine, se non si riesce ad evitare completamente il rimescolamento della soluzione fra anodo e catodo, non sempre è dato di concretare, in base alle analisi chimiche, una correzione sicura al calcolo della esperienza. La scelta poi del metallo che deve funzionare da anodo non è indifferente dovendo esso esser tale da formare col metalloide che si separa per elettrolisi un sale solubile, e siccome d'altronde non deve questo sale prender parte sensibile all'elettrolisi, così occorre immaginare forme tali di apparecchi che il sale che gradualmente si va formando scenda al basso e non resti in mescolanza negli strati attraversati dalla corrente.

Fu leggendo il lavoro del dott. Campetti che mi venne la idea di tentare le misure anche per qualche altro solvente, in vista specialmente della importanza che l'argomento ha per la teoria della dissociazione in varî solventi, argomento a cui d'altra parte sta portando un largo contributo il dott.

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Fisica del R. Istituto Tecnico di Torino.

(2) Vedi per la bibliografia dell'argomento il lavoro del Campetti. R. Accad. Scienze, Torino, gennaio 1894.

(3) Nuovo Cimento. Maggio 1894.

Carrara colle sue pubblicazioni sulla Gazzetta Chimica Italiana (1). Spendendovi attorno qualche mese di tentativi e di esperienze infruttuose, mi sono prima occupato dello studio dei cloruri di ferro, di oro e di platino nei solventi acqua, alcool ed etere; sino ad ora però le difficoltà sperimentali non sono state superate felicemente ed occorre ancora modificare la forma, la disposizione degli apparecchi e le condizioni delle esperienze; presento intanto i risultati ottenuti lavorando, con esito felice, col cloruro di sodio e col cloruro di ammonio nei due solventi acqua e glicerina; quest'ultima per le sue proprietà fisiche si distacca fortemente dagli altri liquidi e quindi se una influenza esiste da parte del solvente sulla velocità degli joni è molto più probabile che essa si renda palese con questo solvente piuttosto che con altri.

La glicerina ed i due sali adoperati, venuti espressamente dal Merke, corrispondevano pei loro coefficienti fisici principali allo stato di purezza; così erano chimicamente puri il cadmio e lo zinco che alternatamente adoperavo per anodo ed il nitrato di argento che serviva per le analisi. L'insieme degli apparecchi per le esperienze era semplicissimo; disponevo come elettromotore di una serie di accumulatori Garassino fino ad una forza elettromotrice massima di 58 Volts, di un milliamperometro per giudicare approssimativamente della intensità della corrente e della sua costanza durante l'elettrolisi, di un voltmetro a nitrato di argento con soluzione al 15 per 100 a cui aggiungevo qualche goccia di soluzione di acetato di argento per meglio rendere aderente il deposito e poterlo lavare senza perdite; ed infine dell'apparecchio per l'elettrolisi del sale. Tale apparecchio era costituito da due cilindretti di vetro con piede del diametro di circa 2 centimetri e dell'altezza di circa 12 cent.; a due terzi della loro altezza erano saldati due tubetti laterali di 0,8 cent. di diametro terminati a porta gomma le cui aperture potevano venir chiuse da membrane di carta pergamena con un forellino nel centro; i due cilindretti venivano così posti in comunicazione mediante un tubo di gomma ben pulito internamente e la cui lunghezza variava a seconda della viscosità e della resistenza della soluzione (da 8 cent. a 16 cent.); in tal modo la soluzione era ben separata dall'anodo al catodo. In uno dei cilindretti pescava, sostenuto da un tappo a buona chiusura, la verghetta metallica che doveva servire da anodo ben amalgamata e la cui parte scoperta inferiormente a contatto della soluzione era di circa 6 cent., mentre il tratto superiore era racchiuso in un tubetto di gomma; nell'altro cilindretto pescava come catodo una laminetta di platino di circa 8 cent. quadr. di superficie sostenuta da un tappo a due fori per uno dei quali potevano liberarsi le bolle gazoze che si svolgevano durante l'elettrolisi. Innanzi tutto ho dovuto ripetere molte prove preliminari per mettermi nelle

(1) Gazz. Chim. Ital. fasc. 3, anno 1896.

migliori condizioni modificando così grado grado la forma, le dimensioni dell'apparecchio e le condizioni della esperienza sino a raggiungere quelle ora accennate; ripetei anche qualcuna delle prove riportate sul lavoro del Campetti fino a trovare numeri che abbastanza bene coincidevano coi suoi. Potrebbe sembrare superfluo che io abbia studiato il cloruro di sodio ed il cloruro di ammonio anche in soluzione acquosa, ripetendo così determinazioni (per quanto riguarda NaCl) già eseguite da altri sperimentatori; ma trattandosi di voler rilevare delle differenze fra il numero di trasporto in solventi diversi, che se esistono sono certo piccolissime, non potevo fidarmi a paragonare i valori da me trovati col solvente glicerina con quelli trovati da altri coll'acqua mediante apparecchi diversi dal mio ed in condizioni diverse; il rigore del confronto esigeva assolutamente ch'io ripetessi coll'acqua le stesse prove nelle medesime condizioni e col medesimo apparecchio adoperato colla glicerina.

Riassumo ora succintamente le norme seguite durante le esperienze esponendo insieme alcune notizie che hanno importanza per giudicare dell'andamento delle prove. L'apparecchio per l'elettrolisi fu quasi sempre adoperato a due membrane; le bacchette d'argento chimicamente puro che servivano nel voltmetro a nitrato d'argento, venivano pesate amendue prima e dopo l'esperienza al fine di controllare il suo buon funzionamento; la temperatura durante tutte le prove oscillò fra 20° e 25° e non si ottenevano differenze sensibili nei risultati finali, tanto tenendo l'apparecchio liberamente nella camera ben riguardata dalle repentine variazioni di temperatura, quanto tenendolo immerso in un bagno a temperatura costante; la soluzione al catodo si mantenne sempre limpida e così quella all'anodo, tranne nel caso della soluzione acquosa di cloruro di sodio con anodo di cadmio in cui si formava dell'idrato di cadmio e pel quale si richiedeva una correzione abbastanza complessa nel calcolo dell'esperienza; la soluzione nel tubo di comunicazione fra i due cilindretti si presentò qualche volta alterata e di queste prove non tenni conto alcuno, cosicchè i dati sperimentali che più sotto espongo si riferiscono soltanto a determinazioni in cui la soluzione intermedia presentò dopo l'elettrolisi pressochè la medesima composizione di prima; aperto il circuito alla fine dell'esperienza, i due cilindretti venivano separati chiudendo con un morsetto a pressione il tubo di gomma in vicinanza del cilindretto all'anodo; si tenne sempre conto delle gocce di soluzione rimaste aderenti alla verghetta rappresentante l'anodo ed alle pareti del cilindretto, sia per computarne il peso, sia per analizzare questi residui colle acque di lavamento; le analisi di cloro vennero eseguite con una soluzione titolata di nitrato di argento (1000^{cc} di detta soluzione corrispondevano a gr. 3,546 di cloro) e in base alla reazione col cromato neutro di potassio ⁽¹⁾ rendendo, allorquando occorreva, sempre neutra la soluzione, o

⁽¹⁾ Fresenius, *Analisi*, 1885, pag. 393.

TAVOLA 2^a *Cloruro di sodio. Soluzione in acqua e glicerina.*

[illegible]TAVOLA 3^a *Cloruro di sodio. Soluzione in glicerina.*[illegible]

TAVOLA 4^a *Cloruro di ammonio. Soluzione acquosa.*

[illegible]

TAVOLA 5^a *Cloruro di ammonio. Soluzione in glicerina.*

	t	E	C	I	Ag	Cl	p	p'	Q	S	P	P _s	Cl _s	N _{cl}	
Anodo di zinco	1 ^a	35440	50	192,2	0,0054	0,215	0,0706	1,907	2,007	36,940	35,794	0,7415	0,7028	0,0887	0,548
	2 ^a	57900	50	630,6	0,0110	0,705	0,2316	3,729	4,062	37,088	34,671	1,5077	1,3702	0,1375	0,594
	3 ^a	56520	50	402,4	0,0071	0,450	0,1478	3,756	3,950	39,298	36,893	1,5559	1,4689	0,0870	0,588
	4 ^a	69000	50	509,7	0,0074	0,570	0,1872	3,729	3,989	38,208	35,835	1,5244	1,4162	0,1082	0,577
	5 ^a	55140	50	379,0	0,0069	0,424	0,1392	3,729	3,919	35,888	33,712	1,4067	1,3322	0,0745	0,535
													Media . . .		0,566

Come si vede dalle medie finali riportate nelle tavole precedenti abbiamo per il numero di trasporto del cloro relativo ai due sali studiati i valori seguenti:

NaCl.	0,66	in acqua	0,64	in glicerina.
NH ₄ Cl.	0,51	" "	0,57	" "

Nell'esaminare i dati numerici delle tavole sopracitate, non deve poi far meraviglia che i valori di N_{cl} non corrispondano a quella concordanza che ordinariamente si esige nelle misure di rigore e che autorizza a prendere la media come il valore più rispondente al vero; ma in determinazioni di simil genere in cui qualche errore è inevitabile e spesso non valutabile con esattezza, non si può pretendere concordanza tanto maggiore; vari sperimentatori che si occuparono in precedenza dell'argomento presentarono differenze anche più sensibili. Il valore (0,66) trovato per il cloruro di sodio in soluzione acquosa corrisponde abbastanza bene alla media dei valori dati da Hittorf, Weische e Bein (0,64) ed a quello assegnatogli da Kohlrausch (0,63); quello (0,51) trovato per il cloruro di ammonio pure in soluzione acquosa è coincidente con quello assegnatogli dal fisico ora citato, cosicchè si può presumere che i due valori da me trovati per le due soluzioni in glicerina abbiano un buon dato di attendibilità.

Da questi numeri è forza concludere che, o il solvente non ha sensibile influenza sul numero di trasporto degli joni e quindi sulla loro velocità, o l'influenza è così tenue che resta quasi mascherata dagli inevitabili errori di osservazione; è ragionevole che debbasi propendere per la seconda ipotesi, cioè che l'influenza vi sia, innanzi tutto perchè è presumibile che la velocità degli joni una certa relazione la debba pur avere coll'attrito col solvente, e in secondo luogo pel fatto già constatato ⁽¹⁾ che il rapporto delle conducibilità molecolari non è indipendente dal solvente.

Le difficoltà che intervengono nella misura diretta del numero di trasporto lasciano adunque ancora incerti sull'entità della detta influenza; per esempio, dal lavoro così ben condotto dal dott. Campetti, mentre risulta che il numero di trasporto (relativo all'anione) per il cloruro di litio ed il nitrato di argento nell'acqua e nell'alcool metilico è un poco differente, risulterebbe invece che è *uguale* nell'acqua e nell'alcool etilico, e sta così (e sta bene) che il solvente non eserciti in tutti i casi la medesima influenza sui due joni di cui l'elettrolito risulta; ma la conclusione per la *uguaglianza* nell'alcool etilico e nell'acqua non la possiamo certamente ritenere per sicura, quando si pensi che in lavori di questo genere ci accontentiamo di medie approssimative fatte con valori che da una determinazione all'altra diversificano, per esempio, da 0,709 a 0,743; cosicchè è ragionevole

(1) Cattaneo, R. Accad. Lincei, agosto, 1895, pag. 77, § 9.

l'ammettere che come l'ha l'alcool metilico un'influenza, ce l'abbia pure (e di grado diverso) l'alcool etilico, ma forse così poco sensibile da rimanere anche qui (come per la glicerina) mascherata dagli inevitabili errori di osservazione.

In base ai dati da me ottenuti, ho calcolato poi approssimativamente il rapporto della velocità degli joni e le velocità stesse servendomi, per la glicerina, dei valori delle conducibilità molecolari antecedentemente determinate (1). È noto che se v , u , n , λ sono rispettivamente la velocità dell'anione, la velocità del catione, il numero di trasporto relativo all'anione e la conducibilità molecolare di un sale sciolto in un dato solvente, si possono ritenere come ben approssimate (per dissociazione supposta completa) le formule di Kohlrausch.

$$v = \lambda n$$

$$u = \lambda (1 - n)$$

dalle quali si ricavano le

$$u + v = \lambda$$

$$\frac{v}{u} = \frac{n}{1 - n}$$

I dati approssimati per le conducibilità molecolari sarebbero:

Cloruro di sodio	$10^3 \lambda = 1020$	in acqua
Cloruro di sodio	$10^3 \lambda = 4,03$	in glicerina
Cloruro di ammonio	$10^3 \lambda = 1200$	in acqua
Cloruro di ammonio	$10^3 \lambda = 5,20$	in glicerina

Così risulterebbero i valori seguenti:

	$\frac{v}{u}$	$10^3 v$	$10^3 u$
Cloruro di sodio in acqua	1,941	67,4	34,6
Cloruro di ammonio in acqua . . .	1,041	61,2	58,8
Cloruro di sodio in glicerina . . .	1,777	0,26	0,14
Cloruro di ammonio in glicerina . .	1,325	0,29	0,22

La diversità dei valori di v e di u per il cloruro di sodio e di ammonio in acqua da quelli solitamente attribuiti loro in base agli studi del Kohlrausch, dipende da quello assunto per la conducibilità molecolare calcolato come il limite verso cui essa tende col crescere della diluizione (2); del resto basta dare uno sguardo ad una tavola riportata dal Carrara a pag. 182 del suo lavoro già citato, per vedere quanto siano oscillanti i detti valori. Ma ora nel caso nostro, per ciò che debbo dire qui sotto, non è tanto

(1) Cattaneo, R. Accad. Lincei, agosto 1895.

(2) Cattaneo, Rend. Accad. Lincei, agosto 1895, pag. 75.

questione di valori assoluti, ma di relativi, i quali provano abbastanza bene che specialmente in solventi diversi dall'acqua (ed un tal poco anche nell'acqua) esiste realmente una differenza nella velocità dello stesso jone a seconda del sale di cui fa parte nel medesimo solvente, indicando così che la velocità degli joni, oltrechè dipendere dall'attrito col solvente, può anche dipendere dal reciproco attrito degli joni stessi, chè anche per dissociazione completa il valore limite della conducibilità molecolare non implica che essi siano estremamente distanti. Per cui a me non sembra punto giustificato il modo di calcolo che solitamente si tiene in ricerche di questo genere quando, determinate direttamente le velocità degli joni per un dato sale nell'acqua od in altro solvente, per esempio per un cloruro, per avere poi il valore della velocità dei singoli cationi di altri cloruri nello stesso solvente, si sottrae la velocità del cloro direttamente trovata dalle conducibilità limiti dei cloruri sopradetti.

Se questo modo di calcolo fosse giustificato, si potrebbe colla scorta delle mie presenti determinazioni eseguirlo per i cloruri di bario, di zinco e di ferro da me studiati per la conducibilità elettrica in glicerina ⁽¹⁾, e così si avrebbero le velocità dei tre cationi in soluzione glicerica; ma mi dispenso dal calcolo, appunto perchè i risultati che si otterrebbero, per quanto ora si è detto, si avrebbe ragione di non ritenerli conformi al vero.

Fisica. — *Sopra un punto della teoria dei raggi catodici.* Nota di A. GARBASSO, presentata dal Corresp. NACCARI.

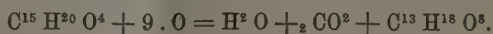
Fisica. — *Indice di rifazione dell'acqua per onde elettriche da 2 metri a 25 cm. di lunghezza.* Nota del prof. D. MAZZOTTO, presentata dal Corresp. NACCARI.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Chimica. — *Sulla costituzione dei derivati per ossidazione dell'acido santonico* ⁽²⁾. Nota di L. FRANCESCONI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Acidi tetrabasici $C^{13}H^{18}O^8$.

Per ossidazione dell'acido santonico $C^{15}H^{20}O^4$ con permanganato potassico a *freddo* ⁽³⁾ si ottiene un acido $C^{13}H^{18}O^8$ secondo la reazione seguente:



⁽¹⁾ Cattaneo, Rend. Accad. Lincei, 1° sem., fasc. 7°, 1893.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽³⁾ Gazz. chim., t. XXIII, pag. 457. — Berichte 27, Ref. p. 125.

Questo acido *tetrabásico* (α) al punto di fusione 176° dà una *monoanidride* $C^{13}H^{16}O^7$ (f. 193°), e con anidride acetica a caldo una *bianidride* $C^{13}H^{14}O^6$ (β' f. 151°) le quali riassorbendo gli elementi dell'acqua danno un acido pure tetrabásico diverso dal primitivo, ma suo *isomero* (β). L'acido (α) con anidride acetica a freddo dà invece una bianidride (α' , f. 134°) la quale con gli elementi dell'acqua ripristina l'acido (α) e riscaldata al punto di fusione si converte nell'altra bianidride (β').

L'acido (α) cristallizza inalterato dall'acido cloridrico conc. e bollente, ma si trasforma nel suo isomero con a. cloridrico a 180° .

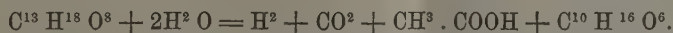
Comparando i due acidi α β ed i relativi derivati si ha:

Acido α	Acido β
1° Cristallizza facilmente dall'acqua, fonde a 176° trasformandosi nella <i>monoanidride</i> dell'acido β .	Cristallizza a stento dall'acqua, e verso 130° elimina acqua senza fondere, e si converte nella sua monoanidride.
2° Potere rotatorio specifico $\alpha_D = +28^\circ,56$.	Potere rotatorio specifico $\alpha_D = +29^\circ,16$.
3° Etere tetrametilico vischioso $\alpha_D = +56^\circ,02$	Etere tetrametilico cristallino f. 101° inattivo.
4° Deriva dalla bianidride (α' f. 134°) . . .	Deriva dalla monoanidride e dalla bianidride (β' f. 151°).
5° Con acido cloridrico a 180° si converte nell'acido β .	Con acido cloridrico a 180° rimane inalterato.

Il comportamento comune ad entrambi è il seguente: 1° Non si combinano con idrossilammina e fenilidrazina. 2° Non decolorano il permanganato potassico a freddo. 3° Non aggiungono bromo.

Essendo questi due acidi *tetracarbossilici* e non avendo legami etilenici, debbono essere *acidi Ciclometilenici*.

Acidi tribasici $C^{10}H^{16}O^6$. — Riscaldando l'acido α con quattro volte il suo peso di idrato sodico alla temperatura di 250° - 260° , si svolge una molecola di idrogeno, e dal residuo ripreso con acqua ed acidificato con acido fosforico, distilla in corrente di vapore dell'*acido acetico*, e si estrae con etere un acido tribásico $C^{10}H^{16}O^6$ il quale si forma secondo l'equazione:

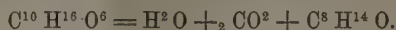


Dalle ultime ricerche risulta che il prodotto di questa reazione è un miscuglio di due acidi isomeri, uno *inattivo* (f. 125°) già descritto, e l'altro *attivo destrògiro*, più fusibile e che si separa successivamente dalle acque madri in proporzione sempre maggiore insieme col primo, abbassandone il punto di fusione ed innalzando il potere rotatorio.

Anche questi due acidi si comportano ugualmente: 1° Non si combinano con idrossilammina e fenilidrazina. 2° Non decolorano il permanganato potassico a freddo. 3° Non aggiungono bromo.

Chetone $C^8H^{14}O$. — Se la massa alcalina contenente allo stato di sali sodici i due acidi tribasici suddetti si riscalda a 380° - 400° , distilla un olio dall'odore penetrante di menta piperita, dal sapore fresco, bollente a

169°-171° dalla formula $C^8 H^{14} O$ il quale si forma secondo l'equazione seguente:

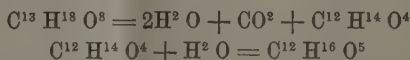


Si ottiene in quantità che non supera il 15 % dell'acido α . È interessante per la sua costituzione l'aver ottenuto una *ossima* fus. $117\frac{1}{2}-8\frac{1}{2}$ ed un *Semicarbazone* fus. $175^{\circ}-76^{\circ}$ perchè insieme col fatto che non addiziona bromo dimostrano che esso è un *chetone ciclico*.

Questo chetone è *inattivo*, e se per la sua preparazione si parte dal miscuglio degli acidi tribasici già isolati, si ha una resa tanto maggiore quanto minore è l'attività ottica del miscuglio.

Idrocarburo $C^8 H^{16}$. — Si ottenne dal chetone per riscaldamento con acido jodidrico e fosforo rosso. Ha odore gradevole tra l'aromatico ed il petrolico e bolle a 134° . Assorbe bromo svolgendo contemporaneamente acido bromidrico, proprietà che presentano gli idrocarburi ciclotetilenici a differenza degli idrocarburi non saturi della serie grassa (1).

Acido chetonico bibasico $C^{12} H^{16} O^5$. — Riscaldando l'acido α a $190^{\circ}-200^{\circ}$ si ottiene la monoanidride dell'acido β , la quale riscaldata ulteriormente a $260^{\circ}-280^{\circ}$ elimina contemporaneamente acqua ed anidride carbonica e dà l'*anidride* di un *acido bibasico chetonico* $C^{12} H^{16} O^5$ secondo l'equazione:



Questo acido cristallizzato dall'acqua fonde a 213° e dall'acido cloridrico a 216° convertendosi nell'anidride. Dà un sale di *bario* solubile, ed uno di *argento* quasi insolubile nell'acqua. Disciolto nell'alcool metilico, dà con acido cloridrico gassoso un *etere dimetilico* $C^{10} H^{14} O : (COOCH^3)^2$ fusibile $92^{\circ}-93^{\circ}$ ed un *etere monometilico* $C^{10} H^{14} O . COOCH^3 . COOH$ che cristallizza con mezza molecola di acqua. Questo etere acido fonde a 90° perdendo l'acqua di cristallizzazione, e riscaldato ulteriormente si converte nell'anidride fus. 135° .

Dal sale argenteo con joduro di metile si ha l'*etere dimetilico*. Dall'acido con anidride acetica e cloruro di acetile si ha l'*anidride* $C^{12} H^{14} O^4$ f. 196° e con cloridrato di idrossilammina una *ossima* f. 188° .

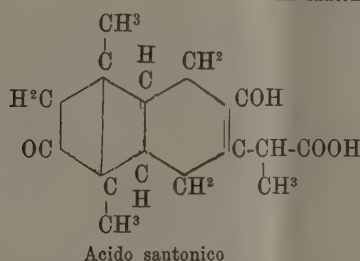
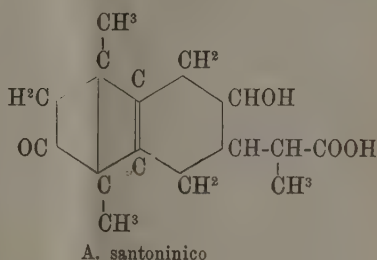
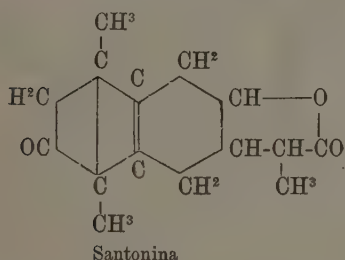
Dall'etere dimetilico si ha una *ossima* f. 121° ed un *semicarbazone* f. 168° .

I loro poteri rotatori specifici sono i seguenti:

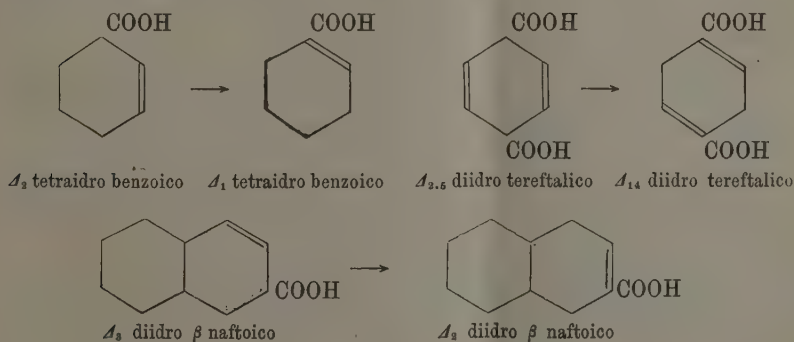
Acido cristallizzato dall'acqua.	$\alpha_D = -128^{\circ}, 1$
" " dall'acido cloridrico.	" $= -117^{\circ}, 7$
Etere dimetilico (dall'acido cloridrico ed alcool).	" $= -106^{\circ}, 6$
" " (dal sale di Ag e Joduro di metile)	" $= -111^{\circ}, 4$
Etere monometilico.	" $= -94^{\circ}, 5$
Ossima dell'etere dimetilico.	" $= +25^{\circ}, 62$

(1) Wreden, Annalen, vol. 187, pag. 153.

Dai fatti sin qui conosciuti risulterebbe per l'acido santonico una formula che essendo in armonia col suo comportamento chimico, spiega in modo assai semplice la *genesì* e le proprietà dei composti precedentemente accennati, la sua relazione ed origine dalla santonina e dall'acido santoninico, come pure il suo modo di comportarsi diverso da queste due sostanze. Attribuendo ad esse le note formule ⁽¹⁾ 1^a e 2^a, ne verrebbe all'acido santonico la 3^a



L'azione della barite si ridurrebbe a spostare il doppio legame verso la catena laterale carbossilica, a seconda della regola generale del V. Baeyer riguardante l'azione degli alcali caustici sui derivati alieiclici degli acidi Benzoico Tereftalico Ftalico α e β Naftoici ⁽²⁾



⁽¹⁾ Vedi Cannizzaro, Gucci, Grassi, Andreocci.

⁽²⁾ Aschan, Annalen 271, p. 268; V. Baeyer, Annalen 253, p. 148; 269, p. 14 5-170; 266, p. 169.

Si formerebbe nell'acido santonico un nucleo *tetrametilenico* che nella *santonina* non esiste. Ciò spiega:

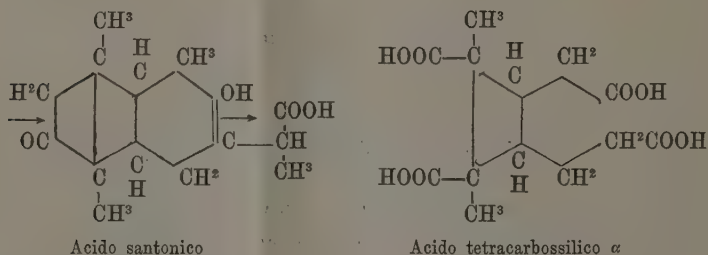
1° Perchè l'acido santonico non dà il composto desmotropico a nucleo aromatico, come fa la *santonina* (1).

2° La stabilità della *ammina dell'etere santonico* in confronto della *Santoninammina* che si converte nella *Iposantonina*, composto a nucleo aromatico (2).

3° Perchè la *santonina* dà per ossidazione prodotti di combustione pressochè completa (3), mentre l'acido santonico dà l'acido ciclometilenico $C^{13}H^{18}O^8$, il nucleo del quale deve in esso necessariamente preesistere.

Benchè l'esistenza dell'ossidrile nell'acido santonico non sia ancora provata, pur tuttavia è probabile per i risultati di alcune esperienze delle quali parlerò in altra circostanza; per ora lascio impregiudicata detta quistione che se è interessante per l'acido santonico, lo è assai meno per i seguenti composti che da esso derivano.

Acidi tetrabasici $C^{13}H^{18}O^8$. — L'acido α deriverebbe in modo assai semplice per l'azione simultanea idrolitica dell'alcali caustico ed ossidante del permanganato potassico.



Si avrebbe la combustione della catena laterale e la rottura del nucleo per ossidazione nel punto in cui trovasi il carbonile, e per idrolisi nel doppio legame (4). La combustione si fermerebbe all'incontro del nucleo tetrametilenico da una parte e dei metileni dall'altra, in armonia con l'azione del perman-

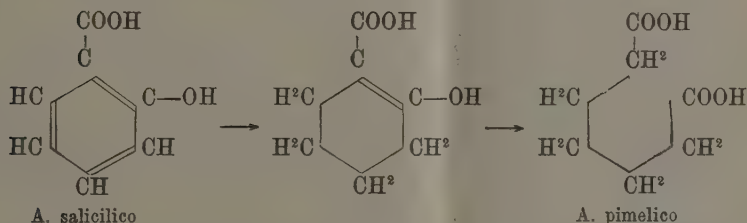
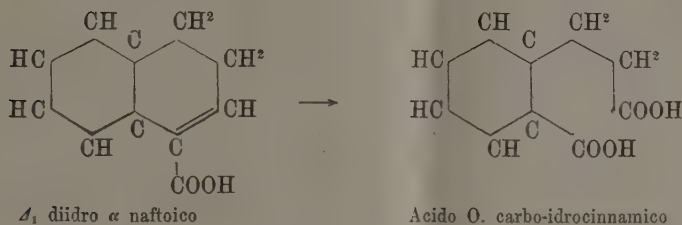
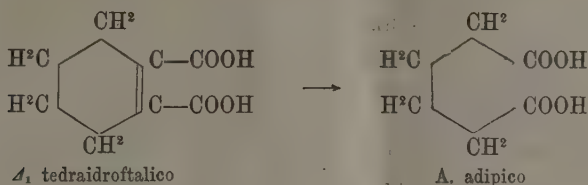
(1) Andreocci, Gazz. Chim., vol. XIII, p. 468.

(2) Gucci e Grassi C., Gazz. chim., vol. XXI, p. 1.

(3) Wagner, Berichte, XX, pag. 1662.

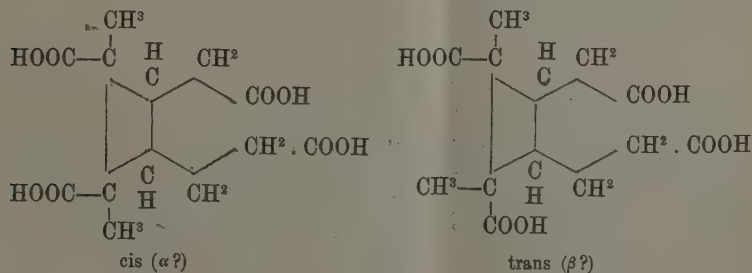
(4) Einhorn und Willstätter, Chem. Ztg. 1895, 19, 409. — Einhorn und J. S. Lumsden, Annalen 286 p. 257.

ganato a freddo, il quale non attacca le catene ciclometileniche e non brucia i metileni (¹).



Il comportamento dell'acido α va d'accordo con la sua formula. Pur essendo un derivato del tetrametilene, si può riguardare come risultante della unione di due acidi bibasici: *Dimetilsuccinico* e *Pimelico*.

La mono anidride che si ottiene per riscaldamento dei due isomeri α e β , si formerebbe dal *dimetilsuccinico*; e i due acidi sarebbero gli stereoisomeri *cis* . *trans*



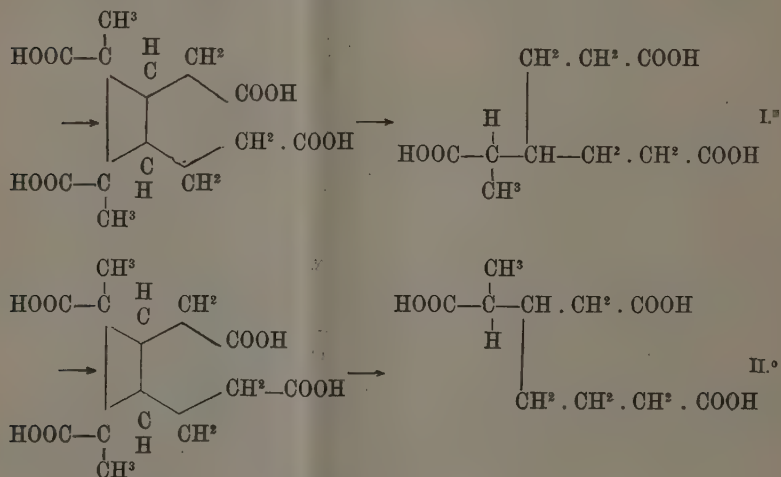
(¹) V. Baeyer, *Annalen*, 258, p. 207; 266, p. 180.

All'acido α apparterebbe la prima per la sua origine, e per la trasformazione nel β con acido cloridrico a 180° , e la seconda per la minore solubilità in acqua e per non avere una mono anidride propria.

Analogamente rappresentano casi di steroisomeria le due bianidridi α' , β' , l'esistenza delle quali farebbe prevedere per gli acidi pimelici bisostituiti la possibilità di ottenere le anidridi che sinora mancano.

Quanto alla attività ottica alquanto diversa di questi acidi e dei rispettivi eteri, si osservi che vi sono i quattro atomi di carbonio del tetrametilene asimmetrici e che l'asimmetria oltrechè della differenza dei gruppi sostituenti è in relazione con la diversa orientazione dei medesimi nello spazio.

Acidi tribasici $C^{10}H^{16}O^6$. — Sono due acidi tricarbossilici saturi appartenenti alla serie grassa, e derivano dall'acido α , per una contemporanea ossidazione, idrolisi ed eliminazione di acido acetico e carbonico, determinate dall'alcali caustico. È evidente che in questo caso si spezza il nucleo tetrametilenico, e che per la formazione dell'acido acetico, l'ossidazione si deve portare sui carboni contenenti i metili, ed a seconda che si porta sull'uno o sull'altro si debbano formare due acidi tricarbossilici isomeri e diversi:

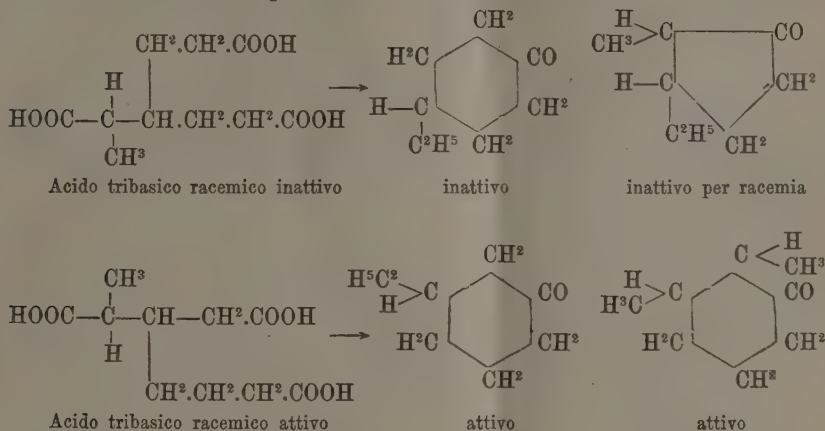


La differenza tra i due isomeri sta in ciò:

Il 1° avendo un solo atomo di carbonio asimmetrico il quale però si forma nella reazione con la probabilità dei due isomeri geometrici è un acido *racemico inattivo*; nel caso presente è l'acido fus. 125° .

Il 2° avendo due atomi di carbonio asimmetrici uno dei quali, il persistente nell'acido α , darebbe l'attività ottica; e l'altro che si forma nella reazione e darebbe origine ai due isomeri geometrici, è un acido solo parzialmente racemico e perciò *attivo*; nel caso presente è l'acido più fusibile.

Chetone $C^{18}H^{14}O$. — Il chetone non può derivare che da uno degli acidi tribasici precedenti, ed ammettendo per esso solo i nuclei *penta* ed *esametilenico* che sono più facili a formarsi e più stabili, gli verrebbero quattro formule di costituzione possibili



Ora il suddetto chetone è *inattivo* e nella sua formazione la resa è in ragione inversa della attività ottica dell'acido tribasico di partenza; ha odore *penetrante* di menta piperita caratteristico per gli *esametilen chetoni*, e diverso da quello dei *penta metilenchetoni* che somiglia alle essenze di cumino e di finocchio, perciò la sua formula più probabile è la prima di *Esametilenetil-p-chetone* (1).

Si conosce un isomero che è l'*esametilen-dimetil-chetone* di Kipping (2) e Zelinsky (3), che però differisce dal precedente perchè bolle a 173°-174° e la sua ossima fonde a 114°-115°.

Idrocarburo C^8H^{16} . — Per questo idrocarburo saturo bollente a 134° sarebbero possibili le quattro formule del chetone con due atomi di idrogeno sostituiti all'ossigeno chetonico. La più probabile è quella di *Esaidro-etil-benzol* non ancora conosciuto, ed al quale tento di arrivare riducendo l'etil benzol. È conosciuto un *Esaidro-m-dimetil-benzol* (4) (b. 119°,5) ed un *Esaidro p. dimetibenzol* (b. 137,6) (5) che differiscono per il punto di ebollizione da quello da me descritto.

(1) Ossidando gr. 1,5 di chetone ottenni *acido ossalico* e due altri acidi che dalle analisi dei sali di argento sembrano avere la costituzione di acido adipico ed etil-ossi-adipico. Riprenderò questa ossidazione che per mancanza di materiale non potei continuare.

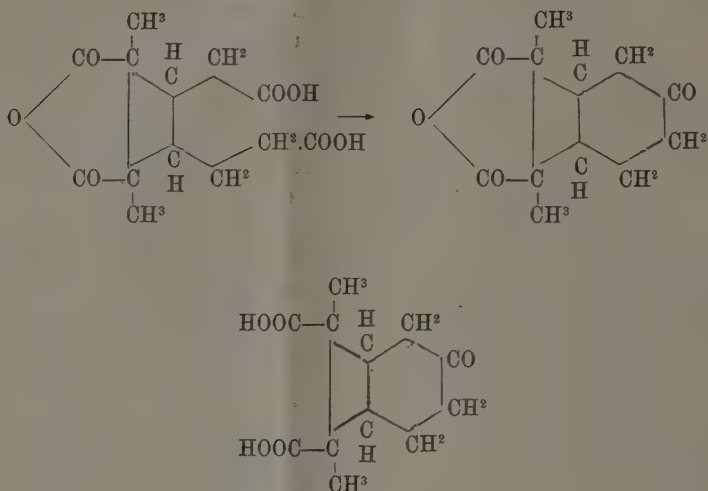
(2) J. Chem. Soc. T. 67, p. 349.

(3) Berichte 1895, p. 780.

(4) Zelinsky, loc. cit.

(5) R. Schiff, Berichte 13, p. 1407.

Acido chetonico bibasico $C^{12}H^{16}O^5$ — A questo acido che si ottiene dalla mono anidride dell'acido β per eliminazione simultanea di acqua ed anidride carbonica, conviene la formula di costituzione seguente:



La catena *pimelica* nell'atto della formazione dell'anidride eliminerebbe acido carbonico per chiudersi a *ciclo esametilenchetone*. Debbo notare l'interesse di questa reazione, che mentre dimostra in questo acido pimelico bistrutturato l'influenza dei gruppi sostituenti nel determinare la formazione dell'anidride per semplice riscaldamento, fa prevedere la possibilità di ottenere direttamente dai medesimi i corrispondenti chetoni.

Per quest'acido bibasico, che sarebbe un derivato di un nucleo condensato *tetra-esametilenico* (non ancora noto) è dimostrata la sua formula di costituzione oltrechè dai suoi sali ed eteri, dalla ossima e semicarbazone che ne rivelano il *carbonile*, anche dal fatto che l'eliminazione dell'acqua e dell'anidride carbonica è *simultanea*, i due carbossili residui danno l'anidride per semplice riscaldamento e debbono essere perciò i medesimi che negli acidi tetrabasici danno la mono anidride.

Quanto ad alcune esperienze incominciate su questo acido, riguardanti i casi possibili di stereo isomeria e l'eliminazione dell'ossigeno chetonico per ottenere l'acido idrogenato ed in seguito l'idrocarburo fondamentale, non credo opportuno di parlare in questa Nota, lo scopo della quale è stato solo di riassumere e coordinare una parte di ciò che si è fatto sull'acido santónico al fine di dare un po' di luce alla costituzione di questi interessanti composti, i quali sono i primi derivati della santonina, ciclometilenici e grassi.

Chimica. — *Nuove ricerche sui fluoruri, fluosali e fluoossisali dei composti-cobaltammoniacali.* — I. *La serie lutea.* Nota di A. MIOLATI e G. ROSSI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

5°. Fluoossimolibdato di luteocobalto $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 2\text{Mo O}_2 \text{Fl}_2$.

Si ottenne trattando la soluzione fluoridrica di acido molibdico con fluoridrato di luteocobalto; si raccolse sul filtro e si lavò con acqua fredda. Si poté cristallizzarlo dall'acqua contenente acido fluoridrico. A 110° comincia a perdere di peso scomponendosi.

Si fecero delle determinazioni complessive di molibdeno e cobalto per calcinazione, ma esse richiedono molte precauzioni e non danno risultati sicuri a causa della volatilità del fluoruro di molibdeno e della stessa anidride molibdica. Anzi, calcinando il sale prima con precauzione e poi fortemente, metà del molibdeno va via, e rimane nettamente il molibdato normale di cobalto Co Mo O_4 , talchè alcune determinazioni di cobalto fatte pesandolo allo stato di molibdato, concordarono perfettamente colle altre.

Per la determinazione del molibdeno fu trovato preferibile agli altri il metodo di Zenker ⁽¹⁾ che consiste nel pesarlo allo stato di bisolfuro; bisogna però aver cura di operare la riduzione del trisolfuro in corrente d'idrogeno scaldando il crogiuolo con una fiamma molto piccola.

Ecco i risultati delle analisi:

- I gr. 0,2360 di sostanza diedero gr. 0,0340 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,02498 di Co.
- II gr. 0,2398 di sostanza dettero gr. 0,0343 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,02520 di Co.
- III gr. 0,2305 di sostanza dettero gr. 0,0336 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,02469 di Co.
- IV gr. 0,4694 di sostanza dettero gr. 0,0682 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,05011 di Co.
- V gr. 0,3571 di sostanza dettero gr. 0,0511 di $\text{Co}_2 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,03755 di Co.
- VI gr. 0,3611 di sostanza dettero gr. 0,0512 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,03762 di Co.
- VII gr. 0,3495 di sostanza dettero gr. 0,1366 di Co Mo O_4 , corrispondenti a gr. 0,03682 di Co.
- VIII gr. 0,2485 di sostanza dettero gr. 0,0972 di Co Mo O_4 , corrispondenti a gr. 0,02620 di Co.

⁽¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. LVIII, 259.

- IX gr. 0,2129 dettero per debole calcinazione gr. 0,1394 di residuo ($\text{Co O} + \text{Mo O}_3$), che per forte calcinazione dette gr. 0,0838 di Co Mo O_4 , corrispondenti a gr. 0,02259 di Co. Da ciò per differenza si deduce il Mo.
- X gr. 0,3056 dettero gr. 0,0432 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$ corrispondenti a gr. 0,03174 di Co; e gr. 0,17452 di Mo S_2 , corrispondenti a gr. 0,10467 di Mo.
- XI gr. 0,3456 dettero gr. 0,0495 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,03637 di Co; e gr. 0,2004 di Mo S_2 , corrispondenti a gr. 0,1202 di Mo.
- XII gr. 0,4266 col metodo di Penfield adoperarono c. c. 17,80 di Na OH decinormale, corrispondenti a gr. 0,1014 di Fl.
- XIII gr. 0,3581 col metodo di Penfield adoperarono c. c. 15,1 di Na OH decinormale, corrispondenti a gr. 0,08602 di Fl.
- XIV gr. 0,4657 col metodo di Penfield adoperarono c. c. 38,5 di NH_3 ventesimonormale, corrispondenti a gr. 0,11025 di Fl.
- XV gr. 0,4098 col metodo di Penfield adoperarono c. c. 35,1 di NH_3 ventesimonormale, corrispondenti a gr. 0,09998 di Fl.

Riassumendo, abbiamo:

	Trovato per cento															Media
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	
Co . . .	10,59	10,51	10,71	10,67	10,51	10,42	10,54	10,54	10,61	10,39	10,52	—	—	—	—	10,55
Mo . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	34,68	34,25	34,78	—	—	—	—	34,57
$\text{Co O} + \text{Mo O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	65,48	—	—	—	—	—	—	65,48
Fl . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23,77	24,03	23,67	24,39	23,97

	calcolato per $\text{Co (NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 2\text{Mo O}_2 \text{Fl}_2$	calcolato per $\text{Co (NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 2\text{Mo O}_2 \text{Fl}_2 \cdot \text{HFl}$
Co	10,73	10,36
Mo	34,90	33,68
$\text{Co O} + \text{Mo O}_3$	65,98	63,67
Fl	24,15	26,62

Risulta dalle analisi una leggiera tendenza a formare il composto con una molecola di acido fluoridrico.

6°. Fluooossivolfamato di luleocobalto $\text{Co (NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 2\text{WO}_2 \text{Fl}_2$.

Si ottenne e si purificò analogamente al precedente. Nella stufa a 110° non perde sensibilmente di peso.

La determinazione complessiva del volframio e cobalto per calcinazione riuscì solo usando molte cautele e scomponendo prima con acido nitrico,

perchè il fluoruro di volframio è volatile o almeno viene facilmente trasportato dai vapori di fluoruro ammonico. Si determinò facilmente il volframio precipitandolo allo stato di WO_3 mediante svaporamento con acido solforico o cloridrico (¹); nel filtrato si precipitò il cobalto con idrato potassico.

I risultati delle analisi fatte su sostanze di diverse preparazioni furono i seguenti:

I gr. 0,3605 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,2664 di residuo ($CoO + WO_3$).

II gr. 0,3247 dettero gr. 0,2063 di WO_3 corrispondenti a gr. 0,16362 di W, e gr. 0,0364 di Co_3O_4 corrispondenti a gr. 0,02675 di Co.

III gr. 0,2672 dettero gr. 0,1699 di WO_3 corrispondenti a gr. 0,13475 di W, e gr. 0,0310 di Co_3O_4 corrispondenti a gr. 0,02278 di Co.

IV gr. 0,4254 dettero gr. 0,2702 di WO_3 corrispondenti a gr. 0,2143 di W, e gr. 0,0481 di Co_3O_4 corrispondenti a gr. 0,03534 di Co.

Riassumendo si ha:

	Trovato per cento					Calcolato per $Co(NH_3)_6F_12 \cdot 2WO_2F_12$
	I	II	III	IV	Media	
Co . . .	—	8,24	8,52	8,81	8,35	8,14
W . . .	—	50,39	50,43	50,38	50,40	50,65
$CoO + WO_3$	73,90	—	—	—	73,90	74,21

7°. Fluossisuranato di luteocobalto.

Il fluosale d'uranio non fu per ora studiato completamente, ma fu fatta soltanto una determinazione che ci servisse ad orientarci sulla sua composizione.

Si ottenne precipitando la soluzione del fluossisuranato ammonico UrO_2F_6 , $(NH_4)_3$ col fluoridrato di luteocobalto; il precipitato pulverulento giallo pallido che si forma, venne lavato ripetutamente con acqua fredda.

La determinazione che facemmo consistette nel calcinare una quantità pesata di sostanza in corrente d'idrogeno. Il prodotto della riduzione poteva essere una mescolanza di UrO_2 e Co metallico o un composto dell'ossido di cobalto coll'ossido d'uranio. Il residuo ottenuto si presenta come una polvere nera omogenea, anche se osservata al microscopio. È difficilmente solubile completamente nell'acido nitrico concentrato e caldo.

(¹) H. Rose, *Quantitative Analyse*, 345.

gr. 0,5582 di sostanza dettero gr. 0,3625 di residuo, corrispondenti a 64,93 per cento.

calcolato		calcolato	
per $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot \text{Ur O}_2 \text{Fl}_2$		per $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 2\text{Ur O}_2 \text{Fl}_2$	
$\text{Ur O}_2 + \text{Co}$	62,61	$\text{Ur O}_2 + \text{Co}$	71,89
$\text{Ur O}_2 \cdot \text{Co O}$	65,02	$2\text{Ur O}_2 \cdot \text{Co O}$	73,08

La determinazione fatta, rende quindi molto probabile per il sale d'uranio da noi ottenuto la prima delle due formole citate.

8°. Flucoossivanadato di luteocobalto $2\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 5\text{VO}_2 \text{Fl} \cdot 7\text{H Fl}$.

È uno dei meno stabili fra i sali ottenuti perchè tende molto a ridursi, il che si riconosce dal colore verdognolo che prende col tempo. Si ottenne nel modo migliore aggiungendo a un eccesso di soluzione fluoridrica diluita di metavanadato ammonico il fluoridrato o il carbonato luteo. Si raccolse sul filtro il precipitato, si lavò con acqua acidulata con H Fl , si asciugò bene fra carta, e si conservò nell'essiccatore, tenendolo in una capsula di platino. Fu analizzato subito perchè ben presto si alterava.

Per l'analisi, si precipitò il cobalto con idrato potassico dopo avere scacciato il fluoro mediante acido solforico, e nel filtrato alcalino si determinò il vanadio acidificandolo con acido solforico, riducendo con SO_2 allo stato di $\text{V}_2 \text{O}_4$, e titolando poi con permanganato, secondo le indicazioni date da Gibbs (1).

I risultati furono i seguenti:

- I gr. 0,1968 dettero gr. 0,0287 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$ corrispondenti a gr. 0,02109 di Co. Richiesero poi c. c. 8,9 di K Mn O_4 decinormale, corrispondenti a gr. 0,04558 di V.
- II gr. 0,3684 dettero gr. 0,0544 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$ corrispondenti a gr. 0,03997 di Co; e richiesero c. c. 16,5 di K Mn O_4 , corrispondenti a gr. 0,08449 di V.
- III gr. 0,2340 dettero gr. 0,0356 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$ corrispondenti a gr. 0,02616 di Co; e richiesero c. c. 10,86 di K Mn O_4 , corrispondenti a gr. 0,05561 di V.
- IV gr. 0,2028 di sostanza col metodo di Penfield adoperarono c. c. 22,34 di NH_3 ventesimonormale, corrispondenti a gr. 0,06363 di Fl.

Da questi dati si ha:

	Trovato per cento					Calcolato per $2\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 5\text{VO}_2 \text{Fl} \cdot 7\text{H Fl}$
	I	II	III	IV	Media	
Co	10,72	10,85	11,18	—	10,91	10,86
V	23,16	22,94	23,76	—	23,29	23,53
Fl	—	—	—	31,22	31,22	31,42

(1) Proc. of the am. Acad. of arts and sciences; 1885, 52.

Se consideriamo brevemente la composizione dei composti da noi ottenuti in confronto con quella dei fluosali e fluoossisali dei metalli alcalini, vediamo che solamente pochi corrispondono a questi. Il fluoborato e il fluotitanato sono normali fino ad un certo punto, hanno però la proprietà di fissare acido fluoridrico.

Ciò non è del resto molto strano, perchè tale proprietà è posseduta da altri fluosali, a mo' d'esempio dal sale di Marignac⁽¹⁾ $\text{NbO Fl}_3 \cdot 3\text{K Fl} \cdot \text{H Fl}$. Questo sale poi si conosce anche senza acido fluoridrico precisamente come il sale di titanio da noi ottenuto.

Ma più di questa, è degna di nota l'anomalia presentata dai sali di silicio, molibdeno, volframio. Il silicio come è noto dà coi fluoruri alcalini sali normali $\text{K}_2\text{Si Fl}_6$ e solamente coll'ammonio un sale $(\text{NH}_4)_3\text{Si Fl}_7$, mentre il molibdeno e il volframio forniscono fluoossisali in diversi rapporti, come $\text{K Fl} \cdot \text{Mo O}_2 \text{Fl}_2$; $2\text{K Fl} \cdot \text{Mo O}_2 \text{Fl}_2$; $3\text{NH}_4 \text{Fl} \cdot \text{Mo O}_2 \text{Fl}_2$ e similmente $\text{K Fl} \cdot \text{W O}_2 \text{Fl}_2$; $2\text{K Fl} \cdot \text{W O}_2 \text{Fl}_2$. Nessun sale però di questi tre elementi presenterebbe il rapporto del nostro, il quale corrisponderebbe a un sale alcalino ipotetico $3\text{K Fl} \cdot 2\text{Mo O}_2 \text{Fl}_2$, analogo per composizione al sale di uranio $3\text{K Fl} \cdot 2\text{Ur O}_2 \text{Fl}_2$ e al sale di vanadio $3\text{K Fl} \cdot 2\text{V O}_2 \text{Fl}$. I nostri sali potrebbero anche considerarsi come del tipo $\text{K Fl} \cdot \text{Mo O}_2 \text{Fl}_2$ ammettendo però che solamente due delle tre valenze del radicale luteo abbiano preso parte alla formazione del sale doppio. Un indizio si avrebbe forse nella tendenza del sale di molibdeno a trattenere acido fluoridrico.

Interessante è il sale di uranio; esso per la sua composizione sembrerebbe corrispondere ai sali degli alcali $3\text{K Fl} \cdot \text{Ur O}_2 \text{Fl}_2$, che come è noto si formano a preferenza degli altri.

Il sale, finalmente, di vanadio è molto strano, ma sono forse meno strani i rapporti coi quali i fluoruri e gli ossifluoruri di vanadio si uniscono ai fluoruri alcalini?

Noi siamo i primi a credere che i fluosali e fluoossisali da noi descritti, non siano gli unici che il fluoruro di luteocobalto darà coi fluoruri degli elementi da noi studiati. Basta scorrere la serie dei loro fluosali complessi, per rimanere colpiti dalla varietà dei rapporti con cui si uniscono ai fluoruri alcalini. Ognuno sa quanta influenza abbiano sulla composizione dei composti che si ottengono, le condizioni dell'esperienza, specialmente la concentrazione dei corpi reagenti e l'acidità della loro soluzione. Noi non abbiamo cercato di modificare molto queste condizioni, come sarebbe certamente interessante di fare; noi volevamo avere solamente dei dati che ci avessero in seguito servito come punti di confronto tra la serie lutea e le serie analoghe pentammin- e tetramminrose, per vedere cioè come la sostituzione di una o due molecole d'ammoniaca del radicale basico con molecole d'acqua, modifichi la capacità di dare fluosali e la loro composizione.

(1) Annales de chimie et phys. [4] VIII, 34.

Chimica. — *Sull'anidride dell'acido α -metiladipico e sul 2-metil-pentametilenchetone* ⁽¹⁾. Nota del dott. C. MONTEMARTINI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

È noto che nelle serie degli acidi succinici e glutarici la formazione delle anidridi viene facilitata quando si sostituiscono gli atomi di idrogeno del residuo alchilico con radicali alcoolici. Anche nella serie adipica si ha un accenno ad un fatto simile; così mentre Reformatzky, come riferiscono K. Auwers e V. Meyer ⁽²⁾, non riesce in modo alcuno ad avere l'anidride dall'acido adipico, Manasse e Rupe ⁽³⁾ dall'acido β -metiladipico, che essi ricavano per ossidazione del mentone, ottengono per azione del cloruro d'acetile un'anidride che è liquida ed instabilissima in presenza di acqua. L'introduzione di un metile in questo caso rende quindi possibile la formazione dell'anidride.

In seguito ad un lavoro da me fatto sulla condensazione di eteri alchilmalonici con etere γ -clorobutirrico ⁽⁴⁾ avendo a mia disposizione dell'acido α -metiladipico cercai di vedere se anche per quest'acido mi riusciva la formazione dell'anidride.

Scaldando a ricadere l'acido α -metiladipico con un eccesso di cloruro d'acetile si ha un abbondante sviluppo di vapori di acido cloridrico; scacciando in seguito per distillazione l'eccesso di cloruro di acetile e riprendendo a freddo con acqua il residuo, esso vi si scioglie abbastanza rapidamente. Da una tale esperienza se si può dedurre che l'anidride si è formata, si deve pure dedurre che essa è molto instabile e che facilmente si idrata.

Nell'intento di separare l'anidride, la cui formazione mi era segnalata dall'abbondante sviluppo di acido cloridrico pel trattamento con cloruro di acetile, pensai di ricorrere alla distillazione frazionata nel vuoto. Dopo aver fatto bollire a ricadere un campione dell'acido con cloruro di acetile, distillai nel vuoto separando le prime porzioni che passavano sotto 100°; alla temperatura poi di circa 200° notai un ragguardevole svolgimento di gas, mentre contemporaneamente distillavano un liquido molto volatile con un altro vischioso che subito si condensava. Il prodotto della seconda fase della distillazione non è più interamente solubile nell'acqua a freddo; solo pel riscaldamento scompare la parte insolubile; questa parte insolubile può soggiornare inalterata in contatto dell'acqua fredda. Il distillato, massime dopo il trat-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Berichte, XXIII, pag. 101.

⁽³⁾ Berichte, XXVII, pag. 1819.

⁽⁴⁾ Rendiconti R. Acc. dei Lincei 1895, semestre 2°, pag. 110, e Gazzetta Chimica 1896, fascicolo di agosto.

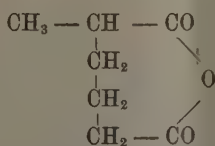
tamento con acqua a freddo, acquista un odore fresco, ricordante quello della menta, odore che perde se si riscalda a bagno maria sino a scomparsaione della parte insolubile.

Pesando una porzione del liquido distillato, trattandola con acqua a bagno maria fino a completa soluzione, evaporando l'acqua prima a bagno maria, poi nel vuoto su acido solforico, ottenni un peso minore a quello del distillato impiegato, invece di uno maggiore al quale si sarebbe dovuto giungere se si avesse avuta un'anidride che si convertiva in acido.

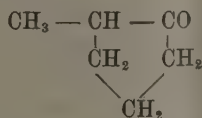
Da questi fatti è lecito dedurre che nel liquido distillato esistesse una sostanza insolubile nell'acqua, volatile col vapor d'acqua, ed avente l'odore caratteristico sopra detto; sostanza che prendeva origine per la decomposizione dell'anidride dell'acido α -metiladipico nell'atto dell'ebollizione. L'origine della sostanza odorosa non si può attribuire ad altro che alla anidride perchè nel liquido che si distillava altro non vi poteva essere che dell'acido α -metiladipico inalterato (che bolle nelle dette condizioni senza decomporsi) ed una porzione di anidride formatasi per l'azione del cloruro d'acetile.

Determinai la natura del gas che si svolgeva nell'atto della distillazione, raccogliendolo in una provetta ripiena di mercurio e capovolta sul tubo adduttore di una pompa a mercurio. Esso si scioglieva completamente nella soluzione di idrato sodico, il che mi dimostra essere questo gas anidride carbonica.

La formazione della sostanza odorosa nella descritta esperienza si può spiegare ammettendo che sul principio, per l'azione del cloruro d'acetile sull'acido α -metiladipico, si sia formata l'anidride dell'acido



e che questa, costituita da un nucleo eterogeneo a sette atomi, si sia decomposta in anidride carbonica ed in



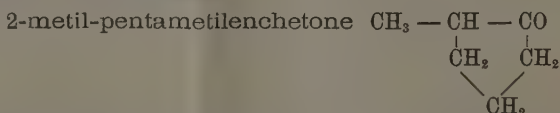
2-metil-pentametilenchetone che si rivela per l'odore e per la volatilità col vapore d'acqua del prodotto ottenuto.

Per provare l'esistenza di questo chetone a nucleo, dopo vari tentativi, operai nel modo seguente:

Un grammo dell'acido α -metiladipico veniva riscaldato per due ore a 160° in tubo chiuso con 2 c. c. di anidride acetica. Si apriva il tubo e si distillava l'anidride acetica nel vuoto non oltrepassando la temperatura di 100° (temperatura alla quale non si decomponenza l'anidride formatasi), poscia si richiudeva e si riscaldava per mezz'ora a 220° - 230° . Aprendo il tubo dopo questa operazione, si riscontrava in esso una notevole pressione dovuta all'anidride carbonica formatasi. Il tubo veniva di nuovo chiuso e riscaldato a 220° - 230° , dopo di che il suo contenuto era versato in acqua e distillato in corrente di vapore. Operando in tal guisa arrivai ad avere poche gocce di un olio che galleggiava sull'acqua nella quale era un po' solubile, partendo da 4 grammi di acido.

Per caratterizzare l'olio, non essendo riuscito ad avere cristallizzati nè l'ossima, nè il bromidrazone forse in causa di resine che accompagnano il chetone e che sono trasportate dal vapore, feci il semicarbazone sciogliendo l'olio nell'alcool, aggiungendovi cloridrato di semicarbazide, e la quantità necessaria di acetato sodico. Evaporato l'alcool mi rimase un sciroppo che trattato con etere lasciò pochissimi cristalli di una sostanza bianca, che mi riuscì difficilissimo separare da resine che l'accompagnavano e della quale solo potei determinare il punto di fusione. La sostanza fondeva a 169° .

Siccome la scarshezza del materiale non mi permise un'analisi, così per accertare che il corpo fondente a 169° era il semicarbazone del 2-metil-pentametilenchetone, feci la sintesi di questo chetone seguendo una diversa via, e ne preparai il semicarbazone.



Fu preparato distillando l'acido α -metiladipico in presenza di ossido di calcio. Ad una miscela di gr. 2 di acido con gr. 4 di ossido di calcio si aggiungevano gr. 5 di limatura di ferro e si riscaldava il tutto a bagno di lega in una storticina a 400° . Raccogliendo i prodotti di varie distillazioni fatte impiegando 23 gr. di acido, ottenni gr. 7,5 di un olio che purificai distillandolo in corrente di vapore. L'olio che si separa, e che distilla colle prime porzioni di vapore, è più leggero dell'acqua, è un po' solubile, ha un odore fresco ricordante quello della menta (odore identico a quello della sostanza ricavata dalla decomposizione dell'anidride dell'acido α -metiladipico), bolle tra 142° - 144° . La combustione rivela che ha la composizione del metil-pentametilenchetone:

gr. 0,1857 del chetone diedero gr. 0,4976 di anidride carbonica e gr. 0,1735 di acqua, dunque:

	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$
C	73,10	73,47
H	10,39	10,20

Ottenni il *semicarbazone* sciogliendo il chetone nell'alcool, aggiungendovi una soluzione concentrata di cloridrato di semicarbazide e poscia la quantità equivalente di acetato sodico. Per evaporazione dell'alcool precipita il semicarbazone che, raccolto alla pompa e lavato, si presenta in minuti cristalli fondenti a 171°. Una determinazione di azoto ne conferma la composizione:

gr. 0,0996 di semicarbazone diedero gr. 0,0211 di azoto, dunque:

	trovato	calcolato per $C_7H_{13}ON_3$
N	27,22	27,09

In un'altra Nota riferirò gli studi fatti su altre proprietà di questo chetone e sulle anidridi di altri acidi adipici sostituiti.

Chimica. — *Sulla stabilità di alcuni diazonio composti.* Nota di G. ODDO e G. AMPOLA, presentata del Socio CANNIZZARO.

Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

Zoologia. — *Sull'autotomia delle Cucumaria planci* (Br.) v. MARENZ. Nota di FR. SAV. MONTICELLI, presentata dal Socio TRINCHESE.

Nei fondi arenosi misti di fango, al largo della banchina Caracciolo, a Napoli, si trovano delle *Cucumaria planci* Br. alquanto differenti, per abito e per dimensioni, dalla forma tipica che vive, invece, nei fondi detritici, nelle praterie di *Posidonia*. Queste *Cucumaria* offrono un caso, molto caratteristico, di divisione spontanea, di autotomia; che, per contro, non si osserva nella forma tipica. Ho seguito per molto tempo il processo di divisione; e dalle mie osservazioni ho ricavato che l'autotomia può compiersi in tre modi: per semplice strozzatura, per torsione, per stiramento.

Autotomia per strozzatura. — È questa la meno frequente e, dirò, anche rara appetto delle altre due. Ad un certo punto della lunghezza totale dell'animale si comincia dapprima a notare una leggera strozzatura; questa gradatamente si fa più apparente e profonda tanto, che le due metà, determinate dalla strozzatura, rimangono tra loro unite appena da un esile e sottile pedicello. Finalmente questo si spezza, e le due metà si separano del tutto. Alla rottura del funicello unitivo concorrono efficacemente i movimenti di estensione e contrazione dell'animale. Questa prima maniera di auto-

tomia è molto lenta nel suo svolgimento. Essa può essere facilitata da una torsione del corpo che sopraggiunge nel momento che la strozzatura è accentuatissima.

Autotomia per torsione. — È la maniera di autotomia più frequente; ma più lenta di tutte nel compiersi. Le *Cucumaria* in esame si torcono assai facilmente su loro stesse: ciò fanno, spesso, incessantemente e con la medesima facilità si svolgono. Questa torsione può assumere un carattere più deciso e diventa mezzo di divisione. Infatti, alla semplice torsione, senza scopo determinato, subentra una torsione molto più definita, direi intenzionale, e l'animale si torce fortemente verso i due estremi; e, nella stessa maniera che torcendo fra le mani un panno per gli estremi, quanto più si accentua la torsione, l'animale si rigonfia nel mezzo. Ai due estremi di questo rigonfiamento mediano, continuando la torsione, la spirale di questa si restringe maggiormente e tanto, da determinare due strozzamenti agli estremi del rigonfiamento mediano (fig. 1). Ad un dato momento la torsione di uno degli estremi del rigonfiamento mediano, si accentua ancora maggiormente e si determina, così, un pedicello unitivo, che, con il procedere ancor oltre della torsione, finisce per spezzarsi (fig. 2). Si determinano perciò due parti: una formata dal rigonfiamento



FIG. 1.

FIG. 2.

mediano e dal pezzo posteriore, od anteriore — secondo che è l'anteriore od il posteriore quello che si è staccato — l'altra quella staccatasi. Mentre questa parte sta da sè, l'estremo opposto del rigonfiamento mediano resta per un certo tempo in quiete; ma ad un dato momento, accentuandosi di nuovo la torsione, con lo stesso processo col quale si compie la divisione del primo pezzo staccatosi, si stacca anche questo. Si hanno così, da un unico indi-

viduo, per divisione per torsione, successivamente, tre individui: 1, 2 e 3. E raro il caso di osservare che si stacchino quasi contemporaneamente i due pezzi estremi dal rigonfiamento mediano (fig. 1, 2).

Autotomia per stiramento. — Anche questa maniera di divisione si osserva frequentemente: essa è sullo stesso tipo della prima; in quanto allo strozzamento si sostituisce lo stiramento, complicato spesso da una lieve torsione. Infatti, l'animale si allunga di molto e, torcendosi, volte sì, volte no, leggermente nel mezzo, si slarga ai due estremi, coi quali aderisce fortemente sul fondo, o sulle pareti dell' Aquario, — nel quale è in osservazione — per mezzo dei pedicelli ambulacrali che si allungano moltissimo per aderire nel maggior numero possibile. L'animale contemporaneamente si appiattisce del tutto e si restringe nel mezzo per un buon tratto; tutta la massa del corpo essendosi portata verso i due estremi slargati di esso, che si dilatano sempre più, stirando il tratto mediano. Cosicchè, a questo modo, si ha l'immagine di due clave spinose larghe, appiattite, irregolari, riunite da un sottile e lungo filamento. Quanto maggiormente aumenta lo stiramento verso le clave, il filamento unitivo si fa esile, sottile, e finisce poi per spezzarsi. Questo filamento è costituito dalla pelle che, per lo stiramento, si è ridotta ad un sottile straterello che involge il tubo intestinale; questo si è anch'esso stirato e piglia l'aspetto di un cordoncino. Poichè la pelle si è fatta molto sottile, si lacera facilmente verso uno degli estremi del tratto unitivo delle clave, e resta così allo scoperto il cordone intestinale; intorno al quale si avvolge

rattrappito e contorto il lembo di pelle che prima lo rivestiva e costituiva con esso il funicello unitivo. Cosicchè, spesso, per un certo tempo, il funicello unitivo è rappresentato solamente dal cordoncino del tubo intestinale, che poi si spezza e le due metà diventano l'una dall'altra indipendente. Può darsi anche il caso che, mentre i due pezzi sono ancora riuniti dal funicello unitivo, in uno di essi si determini nuovamente il processo di divisione per stiramento; e si hanno, in tal modo, tre pezzi uniti fra loro da due funicelli che successivamente si spezzano e rendono liberi i tre segmenti; si può, quindi, avere, anche nell'autotomia per stiramento, il caso, come nell'autotomia per torsione, di una divisione, direi, contemporanea e consecutiva, mi si passi la frase, in tre individui dell'unico individuo primitivo (fig. 3).



FIG. 3.

In tutte e tre le maniere di autotomia, possono distinguersi due tempi: uno di preparazione ed iniziazione, l'altro della divisione: il primo è d'ordinario più lungo del secondo. Esso, pertanto, non è sempre ugualmente di-

stinto in tutte le tre maniere di autotomia, come in quella per stiramento. In questa dura all'incirca dodici ore — ed è il periodo di tempo nel quale l'animale si allunga ed aderisce agli aquari — mentre, per contro, è brevissimo il periodo della divisione, chè, non appena si determina lo stiramento mediano, il processo si accelera e si svolge in due ore al massimo.

Se la torsione è parte integrante e determinante l'autotomia per torsione, essa, come si è visto, interviene ancora nelle altre maniere di autotomia. Dal che si ricava che la torsione è una condizione comune del processo di divisione delle tre maniere di autotomia della *Cuc. planci* e le collega l'una all'altra; dimostrando che esse non sono così assolutamente l'una dall'altra differenti, come sembra a prima giunta.

M'importa di far notare che il processo di torsione che interviene nella autotomia delle *Cucumaria* è lo stesso che si determina nelle *Synapta*; e, nell'autotomia per torsione, esso si svolge nello stesso modo e maniera che nelle *Synapta*; cioè col girare in senso inverso delle due metà del corpo intorno al punto di torsione. Vi ha la differenza pertanto che, nelle *Cucumaria*, il processo è lento, mentre è rapidissimo nelle *Synapta*; nelle quali il punto di torsione diventa subito un esile pedicello che i movimenti incessanti e convulsivi del corpo fanno facilmente spezzare.

Ma, mentre nelle *Synapta* i due pezzi, prodotto della divisione, non sono equivalenti, perchè uno solo, l'anteriore, si ricompleta in un nuovo individuo, rifacendo l'estremo posteriore (il pezzo posteriore presto muore e si disfa), nelle *Cucumaria planci* i due, o tre pezzi — prodotto della divisione dell'unico individuo primitivo — sono, invece, equivalenti. Perchè essi si integrano in altrettanti nuovi individui, rifacendo ciascuno le parti delle quali mancano, rispettivamente l'anteriore, o la posteriore, od anche le due insieme. Il tempo che impiegano i singoli pezzi per integrarsi in nuovi individui varia dai 40-60 giorni; durante il qual periodo di tempo allo esterno nulla scorgesi del processo rigenerativo; chè le estremità da rifarsi restano invaginate. È solo quando si sono ricompletati che i nuovi individui cacciano ed aprono la corona tentacolare e mostrano rifatta l'estremità posteriore: questa, per altro, precede nel processo di rifacimento la parte anteriore.

Tanto nel caso della *Synapta*, quanto in quello delle *Cucumaria planci* si dà una autotomia totale che chiamo diacottica (διακόπτω) ⁽¹⁾, ed una paratomia. Ed in entrambi i casi il processo rigeneratore ha carattere integrativo, in quanto il suo scopo finale è di integrare un nuovo individuo. La non equivalenza delle parti determinatesi dalla divisione nelle *Synapta* e *Cucumaria planci* è in rapporto, o per meglio dire, è la risul-

(1) In contrapposizione a quella parziale che chiamo diacritica (διακριτικός), alla quale corrisponde un rifacimento di carattere redintegrativo, in quanto vale a completare il corpo dell'animale della parte perduta.

tante dello scopo biologico del processo autotomico. Perchè nelle *Synapta* essa ha una funzione difensiva, in quanto la *Synapta* si divide per abbandonare al nemico che l'aggredisce, la parte da questo agguantata. Basta difatti stringere, o toccare, anche lievemente, con una pinza, una *Synapta*, in un punto qualunque della lunghezza del corpo per vederla immediatamente, nel punto tocco, torcersi rapidissimamente ed infine abbandonare il pezzo posteriore del corpo; cosicchè chiara appare la fretta dell'animale di reagire allo stimolo, liberandosi della parte lesa, per salvarsi. Mentre nelle *Cucumaria*, invece, ha tutt'altra funzione, perchè essa costituisce un processo di moltiplicazione per divisione, o, come altri dice, di riproduzione per divisione, od altrimenti di dissociazione del corpo. In quanto si producono, a spese di un solo che si divide, altrettanti nuovi individui.

Il processo di autotomia delle *Cucumarie*, comunque esso si estrinsechi, può ripetersi più e più volte in ciascuno dei nuovi individui derivanti dal primo individuo divisosi; nè è necessario come si è visto che ciascuno dei pezzetti così nati dal primo individuo autotomico raggiunga il suo completamento in un nuovo individuo, perchè si ripeta su di esso il processo di autotomia: ho osservati numerosi e frequenti simili casi. Ma l'autotomia non può ripetersi indefinitamente; ed è necessario che alla moltiplicazione s'interpoli una generazione: chè altrimenti, a lungo andare, gl'individui prodotti dalla divisione si riducono sempre maggiormente in grandezza. Vi ha, infine, una sorta di degenerazione, dirò senile [che fa pensare e ricorda quella degli Infusorii, quando non interviene ad interromperla il processo coniugativo, o di ringiovanimento] e finalmente muoiono. Questa degenerazione si manifesta nelle esterne fattezze [aspetto della cute, disposizione anormale dei pedicelli ambulacrali] e nella interna organizzazione (assenza di genitali e di albero respiratorio). Ciò ho seguito sopra individui che ho tenuti isolati in un bacino per un anno e più, e che si sono continuamente divisi e suddivisi e finalmente mano mano si estinguevano. Ho cominciato l'esperienza nel gennaio '93 e nel luglio del '94 rimanevano pochi e deformati individui di piccole dimensioni dei tanti che si erano prodotti dalla divisione dei primi individui. Questa osservazione del ripetersi dell'autotomia sui prodotti della prima divisione, e del conseguente divenire più piccoli degli individui così determinatisi, da me constatato nei bacini degli acquari, trova riscontro nel fatto che nell'*habitat* indicato, si trovano, accanto a grandi individui di *Cucumaria planici*, numerosi piccoli pezzi, ora ricompletatisi, ora no; ora con le parti in via di rifacimento [anteriore o posteriore, od entrambe]. E trova riscontro ancora nella autotomia osservata dal Dalyell — il primo a constatare un tal fenomeno negli *Holothurioidea* — nella *Cucumaria lactea*: chè egli ha visto dividersi in due l'animale, e ciascuna metà, a sua volta, dividersi in nuovi pezzi che tutti si ricompletavano in altrettanti individui. Ma tanto

il Dalyell quanto il Semper [che ha anch'esso osservato un caso di autotomia, e relativa integrazione in due individui dei pezzi nei quali si era divisa, nella *Cucumaria versicolor*], si limitano a constatare il fatto; ma non ne hanno seguito il processo. Solo il Chadwick lo ha sommariamente descritto nel caso di autotomia da lui osservato in alcune *Cucumaria planci* di piccole dimensioni, e che io perciò ritengo sieno la stessa forma della quale ora mi occupo: il processo seguito dal Chadwick è quello di autotomia per stiremento. Il Chadwick ha notato che prima che uno degli individui da lui esaminati (tre) si dividesse, emise delle uova. Questo fatto io finora non ho constatato nelle *Cucumaria* da me studiate; anzi, devo osservare al proposito, come la maggior parte, se non tutti, i grandi individui, adulti, da me esaminati, che si dividevano (in un modo o nell'altro), erano maschi.

La presenza di organi genitali, come il fatto della deposizione di uova, esclude il sospetto che una tale autotomia moltiplicativa potesse essere limitata a forme ancora giovani od asessuate di *Cucumaria planci*. Ma fa nascere invece il dubbio, almeno nel caso mio, che le condizioni di *habitat* di queste *C. planci* [viventi nei fondi arenosi con fango] come hanno potuto determinare quelle modificazioni di abito e di dimensioni delle quali ho fatto cenno innanzi — che le fanno subito distinguere dalla forma tipica [che vive nei fondi detritici], quantunque da questa organicamente nulla abbiano di dissimile ⁽¹⁾ — abbiano ancora reso difficile il processo di generazione. Per surrogare il quale è intervenuto, per assicurare la specie, il processo moltiplicativo per autotomia; che si è potuto esplicare, grazie all'alto grado che raggiunge negli Echinodermi ed *Holothurioidea* in ispecie, la proprietà del rifacimento delle parti. Il processo generativo, per le cose dette innanzi e massimamente tenuto presente il fatto dal modo come, secondo gli osservatori [v. Ludwig, *Seevaelzen*, p. 261] si effettua la deposizione delle uova nelle *C. planci* — cioè di essere queste già fecondate — non può escludersi. Ma il moltiplicativo ha la preponderanza sull'altro che interverrebbe solo in sussidio del secondo, date le considerazioni innanzi fatte, per arrestare le conseguenze della prolungata divisione. Ed è anche probabile che le modificazioni di abito di queste *Cucumaria planci* della sabbia, più che all'azione diretta delle condizioni ambienti, non sieno da ascriversi alla azione indiretta di queste; cioè siano una conseguenza del processo moltiplicativo che quelle avrebbero determinato. Sono queste delle induzioni per cercare di rendermi conto del perchè solo nelle *Cuc. planci* della sabbia e del fango si verifichi questa autotomia e perchè mostrano abito diverso dalle forme tipiche dei fondi detritici. Nelle quali, per quanto le avessi a lungo osservate e seguite, come ho già detto, mai finora mi è riuscito di constatare una simile autotomia: queste si riproducono e depongono le uova che si sviluppano anche negli acquari.

(1) Secondo Ludwig e Marenzeller ai quali l'ho comunicata.

Constatata, così, l'autotomia nella *Cucumaria planci* in esame, ho voluto riprodurla artificialmente, sperimentando una divisione artificiale, una autotomia sperimentale, mi si permetta la frase, che, perchè paradossoso, sostituisco con quella di mecotomia ($\mu\epsilon\kappa\omicron\tau\omicron\mu\iota\alpha$, $\mu\epsilon\kappa\alpha\tau\omicron\mu\iota$) sulle medesime *Cucumariae*. Ed ho voluto tentare ancora la mecotomia sulle *Cucumaria planci* tipiche dei fondi detritici, sulle *Cuc. siracusana* Grube, sui *Phyllophorus granulatus* Grube, *P. urna* Grube, e sulle *Holothuria tubulosa* Gm., *H. poli* D. Ch. ed *H. stellati*. Ma, meno che nelle *C. planci* (forma tipica) e *C. siracusana*, in tutte le altre forme sulle quali ho sperimentato ho avuto risultati negativi. La mecotomia, per contro, mi è riuscita sempre facilmente sulla *C. planci* normalmente autotomica.

Ho praticata la mecotomia in due modi: sia col taglio. sia per strozzamento, con legatura.

Mecotomia per strozzamento. — Legando fortemente, strozzandole, delle *Cucumaria planci* della sabbia, sia una sola volta, a metà lunghezza dell'animale (*a*), sia facendo più di una legatura lungo il corpo (*b*), dopo un certo numero di giorni molto variabile nel punto della legatura, o strozzatura (*a*), o nei punti delle legature o strozzature, se queste sono più (*b*), le *Cucumaria* si dividono, si scindono. Si formano così due, o più pezzi, secondo il numero delle legature, che si completano nello stesso periodo di tempo, che si integrano in nuovi individui i pezzi prodotti dalla autotomia, in altrettanti individui indipendenti. Questa esperienza riesce assai raramente nelle *C. planci* (della forma tipica) e non riesce affatto sulle *C. siracusana*, nelle quali non è possibile, stante lo spessore delle pareti del corpo, anche legando e forte stringendo, poter determinare la strozzatura. La strozzatura, per contro, riesce bene nelle *Holothuria poli* e *tubulosa*, ed, infatti, i due pezzi, supponendo fatta una legatura mediana, si determinano e si staccano; ma non si completano in nuovi individui; vivono qualche giorno e poi muoiono.

Con questa mecotomia ho cercato di riprodurre artificialmente l'autotomia per strozzamento ed in parte anche per torsione.

Mecotomia per taglio. — Ho tagliato per metà, in due pezzi uguali, delle *C. planci* della sabbia, ed ho tagliato ancora degli individui in molti pezzi, ora più, ora meno grandi. Così i due pezzi del taglio unico, come i molti pezzi o pezzettini ottenuti tagliando ripetutamente per traverso questa *Cucumaria*, si sono, nel termine di tempo indicato per la precedente esperienza, integrati in altrettanti nuovi individui, rifacendo le estremità; rispettivamente anteriori o posteriori, od entrambe. Questa esperienza non riesce affatto delle *Holothuria* e *Phyllophorus*; mi è riuscita poche volte nella *C. planci* della forma tipica ed una sola volta nella *C. siracusana*. Il rifacimento delle parti in questi ultimi due casi è assai più lento che nelle *C. planci* normalmente autotomiche.

Oltre le succennate esperienze, ne ho tentate anche altre sulla detta *C. planci* e sulla forma tipica; le quali tutte provano quale alto grado raggiunga nelle dette *Cucumaria* la proprietà di rifacimento e rigenerazione delle parti asportate. Accennerò a quelle fatte sulla forma tipica di *C. planci*, ricordando il facile rifacimento della corona tentacolare (asportata in tutto od in parte) e dei singoli tentacoli; notando come questi sembrano, se tagliati più volte, ripetutamente, rigenerandosi, crescere in lunghezza. Accennerò ancora al rifacimento del tubo digerente parzialmente, od interamente asportato, ed in vari modi; e, infine, al rifacimento di intere zone di cute con o senza pedicelli ambulacrali.

E farò menzione sommaria di quelle altre esperienze tentate sulla forma di *C. planci* normalmente autotomica; quali, p. e.: a) l'amputazione dei pedicelli ambulacrali, che si riformano, per quanto lentamente, e se tagliati più volte sembrano seguire la stessa legge dei tentacoli (chè pare crescano in lunghezza come quelli); b) la sezione longitudinale degli individui da un capo all'altro ed in diverso modo praticata (sia fra due raggi, o due interradii, o fra un radio ed un interrado), in due parti, le quali si integrano in nuovi individui, se non del tutto in gran parte completi. Questa esperienza non ha sempre esito felice, anzi è raro riesca completamente; chè, di frequenti, una sola delle metà sopravvive. E dirò ancora come finora non mi è riuscita, quantunque più volte ed in vario modo tentata, quella di dividere in due, longitudinalmente, la parte anteriore del corpo per vedere di determinare la formazione di due estremità anteriori. E ciò allo scopo di riprodurre possibilmente, sperimentalmente, quella anomalia di doppia formazione osservata a Napoli dal Ludwig in una *C. planci* di forma tipica; nella quale egli ha constatato innanzi la metà anteriore del corpo sviluppata una seconda corona tentacolare: cosicchè, nell'insieme, si ha una *Cucumaria* bicipite, mi si passi la frase. Invece, mi è riuscita una curiosa esperienza dapprima per caso occorsami e poi ritentata di proposito. Staccando ed asportando dei pezzi di pelle, di una grandezza relativa, da individui (completi o no), ho visto che questi pezzetti si sono ravvoltolati su loro stessi, i loro margini si sono saldati ed hanno vissuto per dei mesi (due, tre) in ottime condizioni, movendosi sul fondo del vaso, nel quale li osservavo, coi loro pedicelli ambulacrali, attivissimi nei loro movimenti di estensione e di contrazione. Esaminati dopo morti, essi non presentavano organi interni rifatti; non ve ne era accenno di sorta: non si erano perciò completati in nuovi individui e pur vivevano e vissero per lungo tempo. Non mi sono potuto ancora rendere esatto conto di questo fatto; ma esso mi ricorda un certo che di analogo osservato dal Eisig in alcuni *Anellidi* (*Eunice*), e riconosciuto quale caso di simbiosi. Ho ragioni pertanto di credere che anche questo possa ritenersi un caso di simbiosi che trova riscontro in quello del Brandt, perchè nello spessore

della pelle dei suddetti pezzetti ho osservata la presenza di certi corpicciuoli che mi sembrano possano essere delle zoochlorelle o zooxantelle.

Ho riassunto sommariamente le mie osservazioni ed esperienze, che proseguo dal 1892, non potendo esporle ora particolarmente. Ciò farò in un lavoro di maggior mole accompagnato da tavole, nel quale esporrò ancora il risulamento delle indagini fatte sul processo di rigenerazione delle parti.

Fisiologia. — *Azione tossica dell'acetilene.* Nota del prof. UGO LINO MOSO e del dott. FELICE OTTOLENGHI, presentata dal Socio A. MOSO.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

PERSONALE ACCADEMICO

Giunse all'Accademia la dolorosa notizia della morte del Corrispondente LUIGI PALMIERI, avvenuta il 9 settembre 1896, e del Socio straniero ENRICO RESAL, mancato ai vivi il 22 agosto 1896. Apparteneva il primo all'Accademia dal 5 febbraio 1871, e ne faceva parte il secondo dal 20 settembre 1887.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 4 ottobre 1896.

Zoologia. — *Ulteriori studi sullo sviluppo dell' Anguilla e sul Grongo.* Nota preliminare del Corrisp. B. GRASSI e del dott. S. CALANDRUCCIO.

1° Negli acquari abbiamo potuto seguire la trasformazione del *L. brevirostris* nell' *Anguilla vulgaris*. Questa metamorfosi dura circa un mese. Anche il prof. Ficalbi, che dopo l' allontanamento di uno di noi dalla Sicilia volle gentilmente aiutarci a completare il nostro lavoro, ha ripetuto la nostra osservazione.

2° Nelle cloache abbandonate di Roma vive un' *Anguilla vulgaris* che presenta gli occhi enormi, mentre gli organi genitali sono molto arretrati nello sviluppo. I sistematici la classificherebbero come *Anguilla Kieneri*.

Noi abbiamo riconosciuto che in questa Anguilla, in rapporto coll' insolita abitazione (locali oscuri), ha anticipato il completamento di un carattere che di regola si sviluppa soltanto nelle anguille provenienti dagli abissi del mare, cioè cogli organi genitali vicini alla maturanza. Abbiamo trovato molte forme intermedie tra quella in discorso e le anguille ordinarie. Esse sono le anguille delle chiaviche accennate dal Bonaparte.

3° Abbiamo sott'occhi un Leptocefalo del *Conger vulgaris* lungo circa mm. 9. Esso è stato preso alla superficie il 1 ottobre 1896 dai pescatori della Stazione zoologica di Napoli.

Fisica. — *Ancora sui risultati delle misure fatte per la determinazione sperimentale della direzione di un campo magnetico uniforme dall'orientazione del magnetismo da esso indotto* ⁽¹⁾.
Nota del dott. G. FOLGHERAITER, presentata dal Socio BLASERNA.

Quando l'asse dei cilindri viene disposto durante la cottura in un'inclinazione diversa da 0° o 90° , varia colla sua posizione anche la distribuzione del magnetismo libero sulla periferia delle due basi. Al crescere dell'inclinazione, partendo da 0° , alla base inferiore cresce la polarità nord e diminuisce corrispondentemente la polarità sud; viceversa alla base superiore cresce la polarità sud e diminuisce quella nord: la linea neutra sulle due basi non è più un diametro, ma una corda, la quale conservandosi sempre perpendicolare alla sezione normale, va successivamente spostandosi verso nord alla base superiore e verso sud alla base inferiore, finchè diventa tangente alle due periferie. Si ha in quest'ultimo caso su ciascuna delle due basi unicamente una polarità magnetica, che parte dal valore minimo eguale a 0 fino ad un massimo, e il calcolo dà l'inclinazione dell'asse magnetico eguale a 45° . Aumentando ancora l'inclinazione dell'oggetto, il minimo va successivamente crescendo colla stessa polarità del massimo fino a che a 90° , come è stato già notato, si ha un'intensità uniforme, ma di segno contrario sulle due basi.

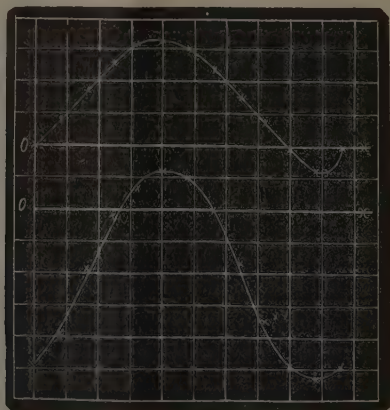


FIG. 3.

Porto sopra i qui uniti diagrammi i valori dell'intensità nei varî punti della periferia delle due basi, trovati per l'oggetto A. Essi corrispondono alle

(1) Vedi questi Rendiconti, serie 5^a, vol. V, 2° sem., 1896, pag. 199.

inclinazioni dell'asse magnetico di 33° (fig. 3), $51^\circ 20'$ (fig. 4) e $69^\circ 50'$ (fig. 5). (L'inclinazione dell'asse geometrico durante la cottura era nei tre diversi casi di 24° , 39° e $57^\circ 40'$: vedi tabella IV). Le curve sono tracciate colle norme date per i diagrammi antecedenti. Si vede, che nella fig. 3 esistono ancora su ciascuna base le due polarità sud e nord, ma d'intensità molto diversa: al massimo nord della base inferiore corrisponde il minimo nord della base superiore, ed al minimo sud della base

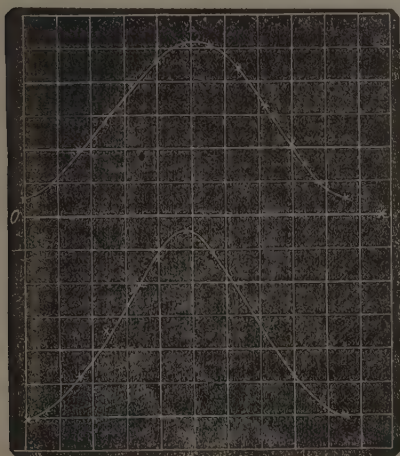


FIG. 3.

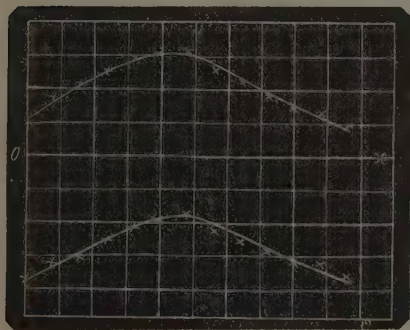


FIG. 4.

se inferiore corrisponde il massimo sud della base superiore; ma le linee neutre non si corrispondono più. Nella fig. 4 alla base inferiore è sparita completamente la polarità sud, ed alla base superiore è sparita la polarità nord; nella fig. 5 le curve sono molto meno pronunciate, perchè la distribuzione del magnetismo è già più uniforme; ma anche nelle fig. 4 e 5 si vede ancora chiaramente, come al massimo e minimo di una base corrispondano il minimo e massimo dell'altra.

Per completare l'esame delle tabelle III e IV, faccio osservare, che al crescere dell'inclinazione degli oggetti va pure successivamente crescendo la differenza tra l'inclinazione del campo e quella dell'asse magnetico; si ha un massimo a 45° , e poi la differenza diminuisce fino a 90° , ed ho di già fatto notare, come queste differenze siano dovute in grandissima parte all'azione dei punti prossimi ai massimi ed ai minimi, che ne alterano in rapporto

diverso la misura dell'intensità. Qualunque sia del resto l'orientazione, nella quale sono stati calamitati durante la cottura tanto gli oggetti di eguale diametro ma di altezze diverse, quanto gli oggetti di eguale altezza, ma di diametro diverso, valgono le stesse considerazioni, che sono state dedotte dall'esame delle tabelle I e II.

Le tabelle III^{bis} e IV^{bis} danno l'inclinazione *ridotta* corrispondente all'inclinazione *calcolata* delle rispettive tabelle III e IV: si scorge che il calcolo dell'inclinazione ridotta porta a dei risultati poco diversi, quando si

tratta di oggetti di dimensioni abbastanza grandi rispetto alla distanza a cui vengono posti dall'ago e alla grandezza di questo. E ciò è anche naturale per la legge secondo la quale il magnetismo agisce colla distanza. I valori poi corrispondenti ad $\alpha=0^\circ$ e $\alpha=90^\circ$ non sono stati neppure ridotti per le considerazioni più sopra esposte.

4. Ho fatto con dell'argilla dei doppi coni cavi riuniti per i loro vertici, li ho cotti colle dovute precauzioni entro il mio forno, ed ho esaminato la distribuzione del magnetismo indotto per potere stabilire, se anche in oggetti di tale forma sia possibile dedurre la direzione del campo, che li ha magnetizzati, e per potere studiare l'influenza, che sui risultati esercitano l'altezza e l'apertura angolare dei coni.

Nella seguente tabella sono raccolti i risultati avuti dall'esame di doppi coni di quasi eguale altezza, ma di apertura angolare diversa, che furono collocati nel forno col loro asse geometrico verticale: nelle prime colonne sono date le dimensioni degli oggetti, nella 5^a colonna è data l'inclinazione dell'asse magnetico *calcolata*, nella 6^a l'inclinazione *ridotta*; nell'ultima colonna le differenze tra l'inclinazione ridotta e quella del campo magnetico inducente ($57^\circ 40'$).

TABELLA VI.

Oggetti	Diametro medio delle basi	Altezza	Apertura media	Inclinazione		Differenza tra l'inclinazione ridotta e quella del campo
				calcolata	ridotta	
<i>a</i>	mm. 71,5	mm. 143,0	28° 38'	60° 55'	60° 17'	+ 2° 37'
<i>b</i>	104,0	154,0	45 46	53 57	54 25	— 3 15
<i>c</i>	119,0	153,0	50 10	51 30	52 27	— 5 13
<i>d</i>	107,6	138,5	55 20	52 8	53 5	— 4 35
<i>e</i>	114,0	138,0	61 5	49 50	50 48	— 6 52
<i>f</i>	131,0	130,0	70 0	43 11	44 39	— 13 1

L'esame di questa tabella mostra un fatto abbastanza interessante, che si sarebbe potuto forse prevedere: *a seconda che cresce l'apertura dei coni, il valore dell'inclinazione dell'asse magnetico risulta successivamente minore, pur essendo identica in tutti gli oggetti la loro disposizione rispetto alla direzione della forza magnetizzante.* Nelle condizioni in cui furono esaminati i miei oggetti per il doppio cono *a*, che ha un'apertura relativamente piccola, si è trovata un'inclinazione dell'asse magnetico di $2^\circ 37'$ maggiore di quella del campo, mentre che nell'oggetto *f*, che ha un'apertura di 70° , quella è circa 13° minore di questa.

L'apertura angolare, come si vede, ha una grande influenza sulla distribuzione del magnetismo libero alla periferia delle due basi (¹), ma l'effetto che essa produce, appare ancora più rimarchevole, se si considera che anche nel caso dei doppi con i valori dei massimi e dei minimi verranno influenzati dai punti a loro vicini probabilmente in modo simile a quello, che avviene nei cilindri, e che la loro azione, facendo comparire l'inclinazione dell'asse magnetico più grande della vera, mascherà in tutto od in parte l'effetto dell'apertura angolare. Noi constatiamo perciò solo la differenza delle due azioni, e a seconda che prevale o l'una o l'altra, le misure daranno un valore per l'inclinazione dell'asse magnetico, o più piccolo o più grande di quello del campo inducente.

Che realmente le due azioni esistano assieme, e che agiscano in senso opposto, è messo in evidenza dalla seguente tabella, nella quale sono raccolti i risultati avuti dall'esame di doppi con (cotti tutti col loro asse verticale) di quasi eguale apertura, ma di diversa altezza e quindi di diametro alle basi diverso.

(¹) Si potrebbe spiegare tale influenza ammettendo, che i doppi con agiscano come un sistema di due calamite separate e disposte secondo le generatrici della sezione normale del doppio cono, in modo da incrociarsi nelle loro linee neutre. Supponiamo di avere due cilindri d'argilla: se durante la cottura vengono disposti col loro asse verticale, la distribuzione del magnetismo sarà eguale sulle basi di ambedue; ma se si mettono a croce, rimanendo coi loro assi nel piano del meridiano magnetico, quello che s'inclina verso la direzione del campo magnetico terrestre acquisterà nei vari punti delle basi una polarità più uniforme, mentre nell'altro la differenza tra i massimi ed i minimi si accentuerà tanto, che questi ultimi possono diventare zero e cambiare anche polarità. Ora se si calcola l'inclinazione dell'asse magnetico del sistema per mezzo dei massimi del 1° cilindro e dei minimi del 2°, il suo valore evidentemente deve diminuire al crescere dello spostamento dei cilindri dalla posizione verticale; nel caso in cui il minimo del 2° cilindro sia zero, l'inclinazione dell'asse magnetico risulta = 45°, e questa sarà ancora minore, se il minimo cambia polarità. Nel calcolo dell'inclinazione dell'asse magnetico nei doppi con ha luogo qualche cosa di analogo: i valori agli estremi della generatrice, che s'inclina verso la direzione del

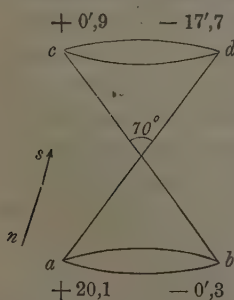


FIG. 6.

campo, corrispondono in certo modo ai massimi del 1° cilindro, ed i valori agli estremi dell'altra generatrice, che determina la sezione normale, corrispondono ai minimi del 2° cilindro; e di fatto anche qui al crescere dell'apertura si hanno agli estremi di questa ultima generatrice valori piccoli, nulli o anche di polarità rovesciata, come è il caso del doppio cono *f* della tabella VI che ha un'apertura di 70°: si vede dall'unita figura, che rappresenta la sua sezione normale, che agli estremi della generatrice *ad* posta quasi nella direzione del campo magnetico terrestre (segnata dalla freccia) si hanno due massimi; in *a* il massimo nord, in *d* il massimo sud; l'altra generatrice *bc* ha i poli rovesciati rispetto alla prima, quantunque l'oggetto sia stato collocato nel forno coll'asse verticale, ed i punti *b* e *c* hanno la minima intensità magnetica.

TABELLA VII.

Oggetti	Diametro medio delle basi	Altezza	Apertura	Inclinazione		Differenza tra l'inclinazione ridotta e quella del campo
				calcolata	ridotta	
<i>g</i>	mm. 78,5	mm. 98,5	57° 55'	56° 5'	57° 0'	— 0° 40'
<i>h</i>	97,5	104,4	57 42	53 0	54 53	— 2 47
<i>i</i>	99,0	109,0	60 4	50 50	52 57	— 4 43
<i>l</i>	114,0	138,0	61 5	49 50	50 48	— 6 52

Da questa si scorge chiaramente, come al crescere del diametro delle basi, pur rimanendo pressochè costante l'apertura dei coni, diminuisce nettamente il valore dell'inclinazione dell'asse magnetico. È vero che qui varia anche l'altezza degli oggetti, ma è già stato notato, che quando questa è sufficientemente grande, le sue variazioni poco influiscono sul valore dell'inclinazione dell'asse magnetico nei cilindri, e non credo che vi sia una ragione, perchè nei doppi coni debba aver luogo un'azione^a diversa.

Se i due coni di un oggetto non hanno altezza od angolo di apertura eguali, si modifica un po' il valore dell'inclinazione dell'asse magnetico; nel 1° caso esso cambia probabilmente solo in quantochè avendo le due basi diametro diverso, i rispettivi massimi e minimi vengono influenzati in modo diverso dal magnetismo dei punti vicini: nel 2° caso il suo valore risulta intermedio fra quelli corrispondenti ai due angoli d'apertura. Non ha influenza alcuna invece, almeno entro i limiti degli errori, se gli oggetti vengono collocati entro il forno colla base più larga al di sotto od al rovescio, purchè non sia diversa la direzione del loro asse geometrico.

A queste conclusioni arrivai facendo delle misure sopra due oggetti diversi: uno era costituito per metà da un cono semplice di dimensioni eguali a quelle dell'oggetto *a* della tabella VI, e per metà da un altro cono semplice eguale a quelli dell'oggetto *g* della tabella VII; l'inclinazione del suo asse magnetico risultò 58°, intermedia, come si vede, tra quelle di *a* e *g*. L'altro oggetto era un doppio cono di apertura eguale sopra e sotto, ma da una parte era stato accorciato. Il diametro della base maggiore era mm. 104, della base minore mm. 95, nel mezzo mm. 30; l'altezza totale era mm. 108 e l'apertura 65°30'; determinai l'inclinazione del suo asse magnetico dopo di averlo collocato durante la cottura coll'asse verticale, ma ora colla base minore in basso, ora rovesciato, ora colla sezione normale girata di 180°. Ebbi i tre seguenti risultati

$$49^{\circ} 17', \quad 48^{\circ} 23', \quad 48^{\circ} 51'.$$

Come si vede gli scartamenti dal medio = 48°50' non escono dai limiti degli errori.

Quest'ultimo oggetto mi servì pure per istudiare, in che modo varia

l'inclinazione dell'asse magnetico variando l'inclinazione α del suo asse geometrico durante la cottura. I risultati ottenuti sono i seguenti:

TABELLA VIII.

α	Inclinazione		Differenza tra l'inclinazione ridotta e quella del campo
	calcolata	ridotta	
0°	0° 40'	0° 40'	+ 0° 40'
19	13 30	14 11	— 4 49
38	29 15	30 32	— 7 28
57 40'	48 50	50 18	— 7 22
77 30'	72 12	73 3	— 4 27
90	91 49	91 49	+ 1 49

Si scorge anche qui l'identico andamento dei valori dell'inclinazione dell'asse magnetico quando varia l'orientazione dell'oggetto, come è stato trovato per i cilindri; soltanto le differenze sono in meno. Di più si vede, che quando l'oggetto è collocato durante la cottura o coll'asse geometrico nella direzione del campo o in direzione ad essa perpendicolare, l'influenza della forma sparisce, e rimangono unicamente gli errori dovuti alle dissimmetrie ed alle cause accidentali.

5. Ho preso quattro vasi da fiori di forma conica, il più che era possibile regolari ed eguali tra loro, e mediante la raspa e carta vetrata ho cercato di rendere la base e la bocca parallele tra loro, perpendicolari all'asse di simmetria e liscie. Le dimensioni medie erano: diametro della base mm. 100; diametro della bocca mm. 160, altezza mm. 145, apertura angolare 23°20'. Li ho cotti facendoli poggiare sul portaoggetti una volta colla base, un'altra volta colla bocca, ma in ambidue i casi coll'asse geometrico verticale.

L'inclinazione dell'asse magnetico *calcolata* ha variato negli otto casi da 61°24' a 64°55', ma non è risultato, che porti influenza sul suo valore l'essere cotti i vasi diritti o rovesciati. La media degli otto valori risultò 63°3', e la corrispondente inclinazione *ridotta* è 63°38'. Da ciò si deve concludere, che coni semplici abbastanza grandi si comportano come cilindri sia per quanto riguarda il senso, che la grandezza della correzione da applicarsi per dedurre dall'inclinazione del loro asse magnetico la direzione della forza, che li ha magnetizzati.

6. Per completare questo studio ho determinato la direzione dell'asse magnetico in recipienti a forma sferoidale, come boccali a becco e manico, boccali a doppio manico e bocca rotonda, boccali senza manico e bocca rotonda ecc., dopo di averli cotti in posizione verticale. Riassumo brevemente i risultati:

Oggetti a forma sferoidale privi di appendici, provveduti di base e bocca abbastanza grandi si comportano in generale come cilindri. L'inclinazione

dell'asse magnetico dedotto da misure fatte su tre vasi a press'a poco eguali, che avevano in media mm. 89 di diametro alla base, mm. 105 alla bocca, mm. 162 nel ventre e mm. 166 di altezza, ha variato tra $61^{\circ}45'$ e $65^{\circ}30'$.

La presenza di appendici alla periferia della bocca come manichi, orecchie ecc., od anche la sola deformazione di essa prodotta per esempio dal becco ecc., hanno tale influenza sulla distribuzione del magnetismo su quella periferia, che dalle misure è impossibile farsi un concetto del modo in cui ha agito la forza magnetizzante: con tutto ciò la distribuzione del magnetismo alla base, se questa è circolare e priva di appendici ha luogo in generale regolarmente da un massimo ad un minimo e questi due valori si trovano al solito sul diametro diretto nel meridiano magnetico. Quantunque abbia di già fatto notare in un'altra Nota (vedi questo volume pag. 206) che non si può fidarsi del valore dell'inclinazione dell'asse magnetico dedotto dalle misure fatte sopra una sola base, pure riporto qui alcuni risultati ottenuti esaminando recipienti a press'a poco delle dimensioni degli antecedenti: in un boccale da vino, di quelli che ancor si usano in qualche osteria di Trastevere, trovai $64^{\circ}15'$; l'ho ricotto ed ebbi $61^{\circ}52'$. In un salvadanaio l'inclinazione dell'asse magnetico risultò $59^{\circ}32'$ ed in un vaso a due manichi $68^{\circ}40'$. Tutte le altre misure fatte su oggetti simili mi diedero risultati compresi fra questi due ultimi valori.

Da ciò si vede con quanta minore precisione si può stabilire la direzione della forza magnetizzante da misure fatte solo alla base di questi oggetti, ma contemporaneamente dall'assieme dei valori ottenuti si è indotti a credere, che la media di molte misure darebbe risultati poco diversi da quelli avuti per cilindri di dimensioni abbastanza grandi.

7. Mi resta ancora da richiamare l'attenzione sopra un fatto molto importante per il mio problema. Talvolta si riscontrano nella distribuzione del magnetismo delle anomalie affatto inesplicabili: ora le due curve, che danno l'intensità magnetica nei vari punti delle due basi, hanno forma diversa; per esempio mentre una ha il massimo ed il minimo molto marcati, l'altra si avvicina ad una linea retta; ora i massimi ed i minimi delle due curve non si corrispondono, in modo che non rimangono tutti nel piano della sezione normale; ora l'andamento di una curva è irregolare, tanto che si possono avere da punto a punto delle polarità diverse. In tutti questi casi il calcolo dà per inclinazione dell'asse magnetico dei valori i più strani ed affatto conciliabili colla direzione della forza magnetizzante.

È chiaro, che quando si tratta di oggetti da noi collocati per la cottura in una voluta posizione, riesce facile constatare la presenza di tali anomalie, perchè o si manifestano per mezzo delle irregolarità sopra esposte, se la forma degli oggetti permette di determinare la distribuzione del magnetismo su ambidue le basi, oppure se ne deduce la presenza dal valore, che si ottiene per l'inclinazione dell'asse magnetico, se le misure sono eseguibili solo ad una base. Quando invece ci venga proposto di esaminare un oggetto di

già cotto, come sarà il caso dei vasi etruschi, si possono constatare le anomalie unicamente se le misure sono effettuabili su ambedue le basi, ed allora ci troviamo ancora in condizioni di sapere se si debba o no prestare fede ai risultati ottenuti; ma non si può avere alcun controllo sull'attendibilità di questi, qualora per la forma degli oggetti si facciano le misure solo ad una periferia, a meno che non si abbia a propria disposizione un numero grande di oggetti cotti tutti nella stessa orientazione.

Nello studio da me fatto, e che verrà in seguito esposto, per stabilire il valore dell'inclinazione magnetica all'epoca etrusca, mi sono quasi sempre trovato nelle peggiori condizioni, perchè i vasi etruschi per lo più a forma sferoidale non si possono studiare che alla base. Mi venne allora l'idea di provare se in casi simili sia di aiuto l'esame della distribuzione del magnetismo attorno alla zona di massimo diametro dell'oggetto (ben inteso quando questa fosse affatto priva di appendici): collocai a tal uopo alcuni boccali da me cotti col loro asse verticale all'altezza conveniente affinchè il loro ventre corrispondesse all'ago dell'intensimetro, e feci le misure girandoli attorno al loro asse successivamente di 30° , fino a che aveva compiuta la rotazione. La prova diede risultati soddisfacenti. Per maggior chiarezza sup-

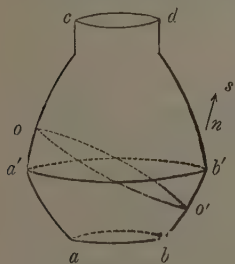


FIG. 7.

pongo che la fig. 7 rappresenti la sezione normale di uno dei miei oggetti, e sia ns la direzione del campo magnetico terrestre. Si sa di già allora, che in a si ha un massimo nord ed in c un minimo sud: sicchè partendo da a la quantità di magnetismo libero deve successivamente diminuire, finchè in un punto o essa è zero e poi cambia polarità. Analogamente in b si forma un minimo nord ed in d un massimo sud, per cui partendo da b verso d il magnetismo nord diminuisce per cambiare presto di segno in o' : oo' è quindi la linea neutra, o meglio

la proiezione del piano, che divide nell'oggetto il magnetismo libero nord da quello sud. Ora nei casi in cui non si verificano anomalie ho sempre trovato in a' , punto che appartiene alla sezione normale un massimo nord, ma d'intensità molto minore di quella in a , ed in b' , pure punto della sezione normale, un massimo sud: nei punti intermedi della zona $a'b'$ l'intensità magnetica andava variando regolarmente da un limite all'altro.

Nei casi invece in cui l'inclinazione dell'asse magnetico mi risultava eccezionalmente diversa da quella che doveva essere, ho trovato il massimo o il minimo od anche ambidue non in a' e b' ma spostati perfino di 60° . Da ciò si comprende, che anche in oggetti di già cotti, e per i quali non si conosce la direzione in cui ha agito su essi il campo magnetizzante, si può giudicare se esistano o no delle anomalie nella distribuzione del magnetismo usando di quest'artificio ora esposto, ed io l'ho utilizzato, come vedremo, quasi sempre nello studio dei vasi etruschi.

Fisica. — *Sopra un punto della teoria dei raggi catodici.* Nota di A. GARBASSO, presentata dal Corrispondente NACCARI.

Presentemente le ipotesi più in voga su la natura della radiazione catodica sono due: quella della materia radiante e quella delle vibrazioni trasversali. Dal primo punto di vista si considerano i raggi catodici come getti di particelle elettrizzate, dal secondo come raggi di oscillazioni, affatto simili a quelle della luce ordinaria o, meglio, della luce ultravioletta.

Oggetto di questa Nota è di confrontare fra loro i risultati delle due teorie per il caso in cui si suppone che la propagazione dei raggi catodici abbia luogo in un campo elettrostatico o in un campo magnetico.

Secondo esperienze istituite appositamente dall'Hertz ⁽¹⁾, i raggi catodici ordinari non subiscono alcuna deviazione o deformazione quando attraversano un campo elettrostatico; la cosa del resto, almeno entro certi limiti, si poteva prevedere. Nel tubo di scarica, infatti, esiste un campo elettrico e, ciò nonostante, i raggi catodici si propagano in linea retta, in direzioni, che non sono influenzate per nulla da quelle delle forze ⁽²⁾.

Recentemente però il Jaumann è riuscito ⁽³⁾ a produrre dei raggi catodici, debolissimi, che non vanno più in linea retta, e risentono le azioni elettrostatiche.

Nell'ipotesi della materia radiante si intende come avvenga questo, e come l'esistenza dei nuovi raggi trovati dal Jaumann si concili con quella dei raggi del Crookes. Il problema è analiticamente quello del moto di un corpo, che attraversa la sfera d'azione di un centro attraente. Se la velocità di traslazione è molto grande, la traiettoria è sensibilmente rettilinea; se no si incurva. In questo caso il moto può essere facilmente perturbato.

Resta a vedersi se si possa ottenere qualche cosa di simile nell'ipotesi delle vibrazioni trasversali.

Date le leggi secondo le quali la luce si propaga, non mi sembra vi sia altro modo per intendere come un raggio luminoso possa avere una forma diversa dalla rettilinea, che di supporre l'indice di rifrazione variabile da punto a punto nel mezzo. È quello che succede nel caso del miraggio e in quei curiosi fenomeni di diffusione di liquidi in liquidi, che furono recentemente studiati dal Wiener e dal Macé de l'Épinay.

⁽¹⁾ H. Hertz. Wied. Ann. XIX, 1883.

⁽²⁾ H. Hertz. l. c.

⁽³⁾ G. Jaumann. C. R. CXXII, 1896.

Nel caso che ci occupa bisognerebbe dunque ammettere che, sotto l'azione di un campo elettrico, le costanti che definiscono la velocità di propagazione della luce, in un gas molto rarefatto, si alterano.

Dalla Nota del Jaumann non si ricava nulla di preciso su le traiettorie percorse dai raggi catodici « deboli ». A noi però può interessare di vedere se sia possibile immaginare una tale distribuzione dell'indice di rifrazione, da produrre gli stessi effetti, che sono previsti dall'ipotesi della materia radiante. Per precisare meglio le cose consideriamo, p. e., il campo dovuto ad un unico punto elettrizzato; il problema si riduce a questo: trovare una distribuzione tale dell'indice, che la traiettoria di un raggio di luce sia una conica.

La quistione è risolvibile e fu già risolta dal Mathiessen ⁽¹⁾ in altra occasione. L'indice riesce una funzione della distanza da uno dei fochi della traiettoria.

È inutile insistere su questo argomento. Basti aver accennato che, almeno analiticamente, la teoria delle oscillazioni può rendere in questo caso gli stessi servizii che la teoria corpuscolare.

Naturalmente per comprendere, nell'ipotesi delle vibrazioni, come i raggi « deboli » siano deviati, mentre i raggi ordinarii non lo sono, bisognerà ammettere l'esistenza di raggi catodici di varie specie, per esempio di varie lunghezze d'onda.

Le forze magnetiche esercitano sopra i raggi catodici delle azioni più sensibili e meglio conosciute di quelle esercitate dalle forze elettriche.

Si sa infatti da gran tempo che i raggi catodici si deformano in un campo magnetico. Se il campo è uniforme essi prendono in generale una figura elicoidale, rimangono curve piane e sono, all'ingrosso, cerchi se si produce il campo in direzione normale a quella iniziale di essi.

Il Riecke ha mostrato, fin dal 1881 ⁽²⁾, che l'ipotesi corpuscolare rende conto assai bene di questi fatti. Le traiettorie riescono tanto più deformate, a parità dell'altre condizioni, quanto più cariche e meno veloci sono le particelle, di che risultano i raggi.

Nella teoria delle vibrazioni bisognerà fare anche quì un'ipotesi analoga a quella, che si fece per il caso studiato avanti. Bisognerà supporre cioè che, per effetto delle forze magnetiche, l'indice di rifrazione venga a dipendere dalle coordinate.

E si dovrà vedere se, date le condizioni del problema, sia possibile immaginare una tale funzione, per l'indice, che il raggio diventi elicoidale.

Ora si può mostrare che questo *non* è.

(1) L. Mathiessen. Exner's Repertorium. XXV, 1889.

(2) E. Riecke. Wied. Ann. XIII, 1881.

Per fare la dimostrazione bisogna anzitutto ricavare le equazioni della traiettoria del raggio luminoso. A tale scopo basta scrivere le condizioni perchè sia:

$$(1) \quad \delta \int n ds = \int \delta (n ds) = \int (\delta n ds + n \delta ds) = 0.$$

Faremo il calcolo in coordinate cilindriche ($\varrho \cdot \varphi \cdot z$), perchè sono quelle, che si adattano meglio alla nostra quistione.

Sarà:

$$\delta n = \frac{\partial n}{\partial \varrho} \delta \varrho + \frac{\partial n}{\partial \varphi} \delta \varphi + \frac{\partial n}{\partial z} \delta z;$$

e:

$$\delta ds = \varrho \left(\frac{d\varphi}{ds} \right)^2 ds \delta \varrho + \frac{d\varrho}{ds} ds \delta \varrho + \varrho^2 \frac{d\varphi}{ds} ds \delta \varphi + \frac{dz}{ds} ds \delta z,$$

avendosi:

$$ds^2 = d\varrho^2 + \varrho^2 d\varphi^2 + dz^2.$$

Sicchè la condizione (1) prende la forma:

$$\int \left\{ \left(\frac{\partial n}{\partial \varrho} \delta \varrho + \frac{\partial n}{\partial \varphi} \delta \varphi + \frac{\partial n}{\partial z} \delta z \right) ds + n \left[\varrho \left(\frac{d\varphi}{ds} \right)^2 ds \delta \varrho + \frac{d\varrho}{ds} ds \delta \varrho + \varrho^2 \frac{d\varphi}{ds} ds \delta \varphi + \frac{dz}{ds} ds \delta z \right] \right\} = 0,$$

ossia, integrando per parti i termini, che contengono i differenziali delle variazioni, e ordinando:

$$\begin{aligned} \int \left\{ \left[\frac{\partial n}{\partial \varrho} + n \varrho \left(\frac{d\varphi}{ds} \right)^2 - \frac{d}{ds} \left(n \frac{d\varrho}{ds} \right) \right] \delta \varrho + \left[\frac{\partial n}{\partial \varphi} - \frac{d}{ds} \left(n \varrho^2 \frac{d\varphi}{ds} \right) \right] \delta \varphi \right. \\ \left. + \left[\frac{\partial n}{\partial z} - \frac{d}{ds} \left(n \frac{dz}{ds} \right) \right] \delta z \right\} ds = 0. \end{aligned}$$

Quindi le equazioni del raggio saranno:

$$(2) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial n}{\partial \varrho} + n \varrho \left(\frac{d\varphi}{ds} \right)^2 - \frac{d}{ds} \left(n \frac{d\varrho}{ds} \right) \right) = 0, \\ \left(\frac{\partial n}{\partial \varphi} - \frac{d}{ds} \left(n \varrho^2 \frac{d\varphi}{ds} \right) \right) = 0, \\ \left(\frac{\partial n}{\partial z} - \frac{d}{ds} \left(n \frac{dz}{ds} \right) \right) = 0. \quad (1) \end{cases}$$

(1) Queste tre equazioni, come è naturale, non sono tutte indipendenti. Basta infatti moltiplicarle rispettivamente per $\frac{d\varrho}{ds}$, $\frac{d\varphi}{ds}$, $\frac{dz}{ds}$ e sommare membro a membro per ottenere un'identità.

Se si vuole che la traiettoria seguita dalla luce sia un'elica, bisognerà porre:

$$\begin{aligned} \varrho &= R, \\ \frac{d\varphi}{ds} &= a, \\ \frac{dz}{ds} &= b, \end{aligned}$$

intendendo che R , a e b siano tre costanti, che soddisfano alla relazione:

$$R^2 a^2 + b^2 = 1.$$

Con queste posizioni la prima delle (2) diventa

$$n\varrho a^2 + \frac{\partial n}{\partial \varrho} = 0,$$

e le altre due assumono entrambe la forma:

$$b \frac{\partial n}{\partial \varphi} - a\varrho^2 \frac{\partial n}{\partial z} = 0.$$

Ora, in un campo magnetico uniforme tutto dipende da una sola variabile; per una scelta conveniente del sistema di riferimento dalla sola z .

Se dunque n deve dipendere dal campo, e non da altro che dal campo, deve essere una funzione solamente di z . Ciò è compatibile con le equazioni se:

$$n\varrho a^2 = 0, \quad a\varrho^2 \frac{\partial n}{\partial z} = 0.$$

Non v'è altro modo di soddisfare a queste relazioni (senza escludere la propagazione) che di porre:

$$\varrho = 0 \quad \text{oppure} \quad a = 0.$$

Nel primo caso si ha l'asse delle z , nel secondo una retta parallela ad esso ⁽¹⁾.

Sicchè se le superficie di ugual indice sono piani paralleli, non è possibile che la luce percorra una traiettoria in forma d'elica, salvo che l'elica non degeneri in una retta normale a quella famiglia di piani.

Se ne conclude che l'ipotesi delle vibrazioni trasversali (come s'era annunciato) non può spiegare la deformazione dei raggi catodici in un campo magnetico uniforme.

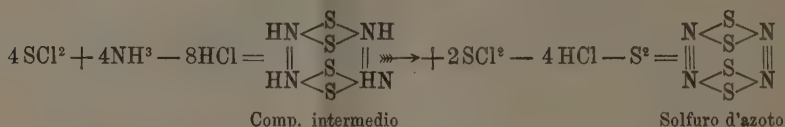
(1) La ricerca si poteva condurre anche in un altro modo, facendo vedere che, se le superficie equiindicali sono piani normali all'asse z , le traiettorie sono contenute in piani paralleli a quest'asse.

Ora le eliche, che hanno l'asse nella direzione z e sono contenute in piani paralleli a z , sono appunto le rette parallele a z .

Chimica. — *Sul solfuro d'azoto*. Nota preliminare di A. ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

R. Schenck ⁽¹⁾ alcuni mesi fa, col metodo crioscopico in naftalina, determinò la grandezza molecolare del solfuro d'azoto sin' allora rappresentato colla formola $N^2 S^2$ e trovò che invece gli compete la formola doppia $N^4 S^4$.

Spiegò la formazione del solfuro d'azoto, per azione dell'ammoniaca sul bicloruro di zolfo, e ne interpretò la struttura nel modo seguente:



Egli trova questa possibile struttura del solfuro d'azoto d'accordo colle già note reazioni di questa sostanza e con quelle da lui osservate; dimostra che gli atomi di zolfo sono attaccati per mezzo dell'azoto, e non direttamente fra loro, perchè quando fa agire le ammine grasse secondarie sul solfuro di azoto ottiene le tiodiammine $\text{S} \begin{array}{c} \diagup \text{NR}^2 \\ \diagdown \text{NR}^2 \end{array}$ e mai le ditiodiammine $\text{S}^2 \begin{array}{c} \diagup \text{NR}^2 \\ \diagdown \text{NR}^2 \end{array}$.

Inoltre la rassomiglianza del solfuro d'azoto coi diazocomposti per il colore e per l'esplosività ed anche il fatto che non si combina coi ioduri alchilici, gli parlano in favore d'un legame complesso fra azoto ed azoto e così viene a considerare il solfuro d'azoto qual derivato dell'ipotetica idrazina $\text{H}^2\text{N} \equiv \text{NH}^2$, che quando tenta di metterla in libertà, coll'azione delle ammine secondarie, essa immediatamente si scinde in questo modo:



Contemporaneamente A. Clever e W. Muthmann ⁽²⁾ studiarono l'azione del bromo sul solfuro d'azoto e dell'ipoazotite sul solfuro d'azoto e sui prodotti bromurati da loro ottenuti.

Io ho ripreso lo studio dei due prodotti di addizione del solfuro d'azoto col cloro studiati da Demarcay ⁽³⁾, uno giallo ed uno rosso, ai quali furono assegnate le formole NSCl e $(\text{NS})^2\text{Cl}$, oppure $\text{N}^2\text{S}^2\text{Cl}^2$ e $(\text{N}^2\text{S}^2)^3\text{Cl}^2$ perchè dopo le ricerche di Schenck, sopra rammentate, queste formole semplici non potevano essere più accettate senza un nuovo controllo. Per ora comunico i

⁽¹⁾ L. Ann. CCXC, pag. 171.

⁽²⁾ Berl. Ber., XXIX, pag. 340.

⁽³⁾ Comp. Rend. 1880, XCI, pag. 854.

risultati ottenuti col cloruro giallo e rimando lo studio dell'altro già iniziato ad una successiva comunicazione.

Solfuro d'azoto. — Anch' io, modificando le condizioni date da Fordos Gélis ⁽¹⁾, ho preparato con buon rendimento il solfuro d'azoto ed ho trovato, come Schenck, che quando il solfuro d'azoto è puro fonde a 178°-179° e non a 160°.

Ho rideterminato la sua grandezza molecolare col metodo ebullioscopico in benzolo e tetracloruro di carbonio, come risulta dai seguenti dati che come quelli ottenuti da Clever e Muthmann col solfuro di carbonio, confermano la formola N^4S^4 data dallo Schenck:

Solvente	Concentrazione	Inalimento termometrico	Peso molecolare (calcolato, per N^4S^4 , 184)
Benzol. . . .	1,172	0,170	184
	1,708	0,240	189
	3,727	0,515	193
	4,649	0,635	195
Tetracloruro di carbonio ⁽²⁾ .	0,861	0,242	187
	1,007	0,273	194
Idem	0,518	0,140	193
	0,607	0,175	182
	0,939	0,245	201

Clorosolfuro d'azoto giallo. — Demarçay ⁽³⁾ preparò il clorosolfuro d'azoto giallo facendo passare una corrente di cloro sul solfuro d'azoto sospeso nel cloroformio; lo descrisse come un composto cristallizzato in grossi prismi giallo-pallido, brillantissimi, che si decompone rapidamente coll'umidità, e che si scinde col calore parzialmente in azoto e proto cloruro di zolfo; quest'ultimo poi si combina al clorosolfuro d'azoto restato per dare composti più stabili e notò che questa trasformazione avviene anche alla temperatura ordinaria, quando si lascia per qualche mese a sè la soluzione cloroformica.

Io ho rìpreparato il detto clorosolfuro d'azoto sostituendo il cloroformio col tetracloruro di carbonio e per evitare le perdite dovute alla solubilità, volatilità, facile decomposizione col calore, e specialmente coll'umidità, che altera questo cloruro rapidissimamente come se fosse pentacloruro di fosforo,

⁽¹⁾ L. Ann. LXXVIII, pag. 71; LXXX, pag. 260.

⁽²⁾ La costante ebullioscopica del cloruro di carbonio è 52,6. Ho voluto determinare sperimentalmente questa costante, come si potrà rilevare nello specchio posto infine della presente Nota.

⁽³⁾ Loco citato.

mi servii di un apparecchio a due palloncini comunicanti, il quale mi permetteva di operare in atmosfera di cloro secco, di far passare la soluzione a 45° del clorosolfuro dal recipiente ove si era formato nell'altro ove si cristallizzava, e quindi di far ritornare il liquido nel primo per trasformare nuovo solfuro d'azoto, senza aggiungere solvente e fare entrare aria. La prima volta feci reagire due grammi di solfuro d'azoto in sottili cristalli ⁽¹⁾ sospeso in 25 cc. di tetracloruro di carbonio e successivamente quantità di solfuro proporzionali al solvente.

Il clorosolfuro d'azoto si conserva benissimo nel cloruro di carbonio; infatti i cristalli (preparati due mesi fa) posseggono ancora la primitiva limpidezza ed asciugati rapidamente fra carta, all'analisi danno i seguenti valori, che corrispondono per la forma NSCl, o per un multiplo di questa:

Gr. 1,0165 di cloro solfuro d'azoto richiesero cc. 238,8 di acido solforico $\frac{n}{20}$ per saturare l'ammoniaca e danno gr. 2,8174 di SO⁴ Ba e gr. 1,7612 di Ag Cl.

	calcolato per NSCl	trovato
N	17,18	16,44
S	39,26	38,07
Cl	43,56	42,86

Cristallizza anche per raffreddamento e senza alterazione da una soluzione satura e tiepida di benzol anidro; in questo solvente ho potuto determinare la sua grandezza molecolare col metodo crioscopico ⁽²⁾ usando le dovute cautele per evitare ogni traccia d'umidità. I risultati sono riuniti in questo specchio:

Concentrazione	1,939	abbassamento termometrico	0°,28	peso mol.	346
"	1,230	"	0, 20	"	307
"	0,955	"	0, 16	"	311

per N⁴ S⁴ Cl⁴ il peso molecolare è 326.

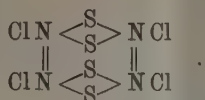
Da questi dati risulta, che al clorosolfuro d'azoto in luogo delle formole NSCl, oppure N²S²Cl² appartiene la quadrupla N⁴S⁴Cl⁴, la quale è d'accordo con quella del solfuro d'azoto N⁴S⁴ e nello stesso tempo presenta un certo interesse, poichè viene ad avvalorare l'ipotesi di Schench, che il solfuro d'azoto abbia una struttura ciclica ⁽³⁾.

(1) Per evitare la pericolosa operazione del polveramento del solfuro d'azoto ho disturbato la sua cristallizzazione onde avere una polvere cristallina sufficientemente tenue.

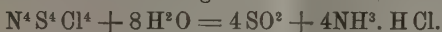
(2) Ho tentato di determinare il peso molecolare del clorosolfuro d'azoto ebullioscopicamente col tetracloruro di carbonio, ma i risultati non sono soddisfacenti, perchè incomincia a decomorsi anche alla temperatura d'ebollizione di questo solvente.

(3) Anche A. Clever e W. Muthmann (loco citato), quantunque non abbiano determinato i pesi molecolari dei bromo solfuri d'azoto da loro ottenuti, pure hanno assegnato a questi composti formole, che sono in armonia con quella del solfuro d'azoto N⁴S⁴.

Dalla struttura del solfuro d'azoto potrebbe derivare per il clorosolfuro d'azoto giallo la costituzione



Però sembra che in questa sostanza gli atomi di zolfo non si trovino, per lo meno tutti, allo stato bivalente, ma invece tetra, poichè in soluzione benzolica l'acqua moderatamente la decompone in anidride solforosa e cloruro d'ammonio come se avvenisse la seguente reazione:



Se invece l'acqua agisce direttamente, ma però in certa quantità da impedire un notevole aumento di temperatura, il clorosolfuro d'azoto si decompone con annerimento e lascia insoluta una polvere bruna, la quale è costituita in parte da solfuro d'azoto, che ho potuto identificare per le sue proprietà sì caratteristiche compresa quella del punto di fusione. Da ciò si deduce che una parte del clorosolfuro subisce la reazione sopra indicata, e che un'altra porzione viene ridotta dall'anidride solforosa a solfuro d'azoto.

Invero il clorosolfuro d'azoto ha tutti i caratteri d'un prodotto d'addizione facilmente dissociabile; esso si scinde infatti parzialmente per azione del calore per generare il cloruro rosso ed altri composti, e per azione dell'ammoniaca a freddo l'ho potuto facilmente ritrasformare nel solfuro d'azoto.

L'alcool etilico e metilico assoluti ed il fenol lo decompongono pure; ed ora ho iniziato le ricerche per stabilire se essi si comportino come l'acqua.

Facendo passare una corrente di acido cloridrico seccchissimo nel solfuro d'azoto sciolto in benzolo anidro ho ottenuto è un precipitato giallo chiaro, meno alterabile all'umidità del clorosolfuro (SNCl^4), che però l'acqua fredda lo decompone dopo qualche minuto e se tiepida immediatamente.

Mi riservo lo studio di questa sostanza, dell'azione degli idracidi sul solfuro d'azoto e quello delle reazioni suaccennate colla speranza di aver qualche luce sulla struttura di tali singolari composti dell'azoto.

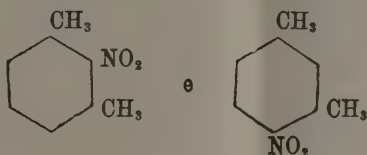
Determinazione della costante ebullioscopica del tetracloruro di carbonio. — Il tetracloruro di carbonio di Kalbaum, reso anidro, bolliva a 758^{mm} fra $76^{\circ},1$ e $76^{\circ},2$ ed erano purissime anche le sostanze impiegate come corpo sciolto. La costante d'innalzamento molecolare calcolata mediante la formola di van't Hoff e colle calorie di evaporazione 46,35 (trovate nelle Phys. Chem. Tabellen di H. Landolt e R. Börnstein, 1894, pag. 347) è 52,6. Colla naffalina e l'acenaftene ho ottenuto valori molto vicini al calcolato anche raggiungendo la forte concentrazione del 5 per %; così per una concentrazione non superiore all'uno per % col solfuro d'azoto e col fenol; invece coll'uretano e coll'acido benzoico valori anormali anche per concentrazioni inferiori all'uno per cento come si rileva dal seguente specchio:

Nafalina C ¹⁰ H ⁸ Peso molecolare 128			Aconaftene C ¹⁵ H ¹⁰ Peso molecolare 154			Solfuro d'azoto N ⁴ S ⁴ Peso molecolare 184			Fenol C ⁶ H ⁶ O Peso molecolare 94			Uretano C ² H ⁴ O ² N ² Peso molecolare 89			Acido benzoico C ⁷ H ⁶ O ² Peso molecolare 122		
Concentrazione	Inalimento termometrico	Inalimento molecolare	Concentrazione	Inalimento termometrico	Inalimento molecolare	Concentrazione	Inalimento termometrico	Inalimento molecolare	Concentrazione	Inalimento termometrico	Inalimento molecolare	Concentrazione	Inalimento termometrico	Inalimento molecolare	Concentrazione	Inalimento termometrico	Inalimento molecolare
0,432	0,175	51,8	0,346	0,120	53,4	0,861	0,242	51,7	0,570	0,315	51,9	0,196	0,105	47,7	0,937	0,235	30,7
0,564	0,220	49,9	0,745	0,270	55,8	1,007	0,273	49,9	0,942	0,480	47,9	0,350	0,165	41,9	1,664	0,405	29,7
0,820	0,320	50,0	1,737	0,595	52,7	—	—	—	Media	Media	Media	0,584	0,230	35,1	2,288	0,540	28,8
1,006	0,420	53,4	2,409	0,820	52,4	0,513	0,140	50,2				0,770	0,300	34,7	1,168	0,400	30,4
1,334	0,535	51,3	3,159	1,060	51,7	0,607	0,175	53,0	1,624	0,745	43,1	—	—	—	Media	Media	Media
2,119	0,845	51,0	4,174	1,380	50,9	0,939	0,245	48,0	2,325	1,005	40,6	2,482	0,685	24,6			
3,407	1,355	50,9	5,254	1,750	51,3	—	Media	50,6	3,392	1,300	36,0	3,621	0,870	21,4			
—	—	—	—	—	—	Media	Media	Media	5,364	1,810	31,7	5,391	1,150	19,0			
0,984	0,383	49,8	0,268	0,090	51,7												
1,868	0,778	53,3	0,598	0,205	52,9												
2,976	1,178	50,7	1,115	0,375	51,8												
4,003	1,609	51,5	2,112	0,680	49,6												
5,145	2,030	50,5	3,017	0,950	48,5												
Media	Media	4,216	1,355	49,5	Media	Media	Media	Media	5,391	1,150	19,0						
		1,730	49,4														
51,2	Media	Media	51,4	Media	Media	Media	Media	Media	Media	Media	Media	Media	Media	Media	Media	Media	Media

Chimica. — *Sulla preparazione della metaxilidina vicinale* ⁽¹⁾.

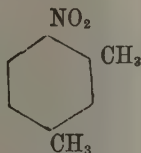
Nota di A. MIOLATI e A. LOTTI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Facendo agire a temperatura inferiore ad 8° sul metaxilolo puro, un determinato miscuglio di acido nitrico e solforico si ottiene, secondo Nölting e Forel ⁽²⁾, oltre a quantità rilevanti di binitroxilolo, una miscela dei due nitroxiloli

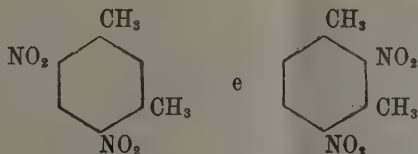


il primo dei quali fu separato dal secondo per distillazione frazionata. Questo metodo di preparazione però, non si raccomanda nè per il rendimento, nè per la purezza del prodotto. Lo stesso può dirsi dei metodi seguiti prima dal Grewingk ⁽³⁾ e dallo Schmitz ⁽⁴⁾ sebbene però si arrivi a prodotti i quali offrono una maggiore garanzia di purezza.

Grewingk partiva dal nitrometaxilolo ordinario



e da esso otteneva e separava poi, per cristallizzazione frazionata, i due binitrometaxiloli



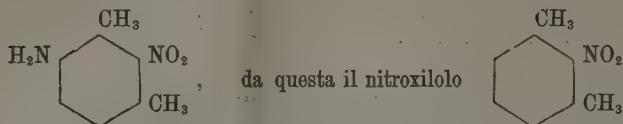
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Ber. XVIII, 2674 (1885).

⁽³⁾ Ber. XVII, 2422 (1884).

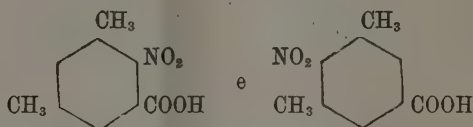
⁽⁴⁾ Liebig's Ann. 193, 179.

Riducendo convenientemente il secondo, che in confronto al primo si forma in quantità esigue, otteneva dapprima la nitroxilidina



e per riduzione ulteriore la corrispondente base.

Lo Schmitz cercò invece di arrivare alla metaxilidina vicinale per una via indiretta. Nitrando l'acido mesitilenico si hanno i due acidi nitromesitilenici



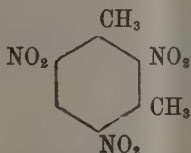
il primo dei quali però quasi esclusivamente. Si separano per cristallizzazione frazionata, si riducono a acidi amidomesitilenici e si elimina il gruppo carbossilico distillando sulla calce. Lo Schmitz però ottenne con questo metodo una così minima quantità di metaxilidina vicinale, da non averne neppure a sufficienza per fare l'acetilderivato e caratterizzarlo col punto di fusione.

Siccome a noi, per i nostri studi *Sulla velocità di composizione delle sei xililsuccinimmidi isomere* (1), occorre avere una certa quantità di metaxilidina vicinale, cercammo di arrivare a questa base per un'altra via, la quale, senza render necessario partire da forti quantità di sostanza, non ci conducesse, come i metodi sopracitati, a grandi quantità di prodotti secondari, e ci fornisse una base perfettamente pura dagli altri isomeri. Da quanto si è sopra riferito risulta chiaramente una cosa, che la difficoltà maggiore è quella di introdurre un gruppo nitro tra i due metili, senza che le altre posizioni vengano sostituite. Questa difficoltà non solo non deve sembrar strana, ma è da considerarsi perfettamente concordante coi numerosi fatti ricordati negli ultimi tempi, i quali dimostrano la difficoltà di reagire degli atomi o gruppi atomici uniti ad un carbonio del nucleo benzenico le cui due posizioni orto sono sostituite. La via però che potevasi tentare per raggiungere lo scopo, ci era da questo fatto stesso indicata. Introdotto il gruppo nitro una volta tanto tra i due metili, pur anche sostituendo altri idrogeni del nucleo benzenico, esso si sarebbe dovuto eliminare più difficilmente degli altri gruppi e rimanere infine solo.

(1) Rend. d. R. Acc. dei Lincei, vol. V (1), serie V^a, 88 (1896).

L'esperienza ha infatti corrisposto perfettamente alle previsioni. Il metodo che più sotto indichiamo ci ha permesso d'arrivare alla metaxilidina pura dagli altri suoi isomeri, con un soddisfacente rendimento pur partendo da quantità modeste di prodotto primitivo.

I lavori di Luhmann ⁽¹⁾, di Bussenius e Eisenstuck ⁽²⁾ hanno fatto conoscere l'esistenza di un trinitrometaxilolo, al quale in base a tutte le analogie deve attribuirsi come probabile la costituzione



Esso si ottiene facilmente dal metaxilolo per un trattamento energico e prolungato con acido nitrico fumante.

Facendo agire l'idrogeno solforato sulla soluzione alcoolica ammoniacale di questo composto, esso viene ridotto più o meno completamente, e i citati autori hanno ottenuto una mescolanza in proporzioni variabili di una monoammina e di una diammina.

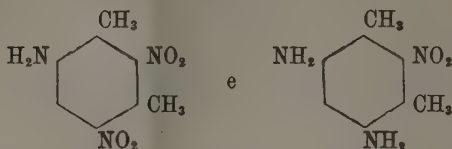
Queste due basi possono venire completamente separate trattandole con acido cloridrico diluito, il quale scioglie completamente la diammina e solo parzialmente la monoammina. Noi abbiamo proceduto poi così. La soluzione cloridrica separata dalla monoammina e dallo zolfo, veniva precipitata frazionatamente con lisciva alcalina. La prima parte che precipita è costituita da monoammina, e colorata in giallo citrino, in seguito poi precipita la diammina di color giallo aranciato e che si depura lavandola con acqua e cristallizzandola dall'alcool. La monoammina rimasta indisciolta nell'acido cloridrico si secca, si libera dallo zolfo per ripetute estrazioni con solfuro di carbonio e viene unita poi alla prima parte precipitata dall'acido cloridrico. Essa può venire trasformata completamente e con molta facilità in diammina se si riscalda a 100° in tubi chiusi assieme a solfuro ammonico alcoolico. Il riscaldamento si protrae un paio d'ore, e il rendimento in diammina è quasi il teoretico.

Abbiamo tentato di ridurre in questo modo direttamente il trinitrometaxilolo, ma la riduzione non ha dato risultati molto soddisfacenti; il rendimento in diammina è del 50-60 %, e questa trovasi mescolata con una sostanza bruna di aspetto carbonioso.

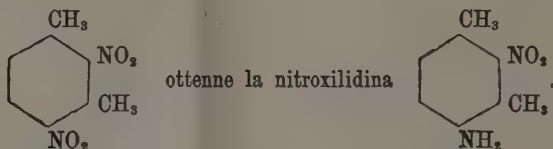
⁽¹⁾ Liebig's Ann. 144, 274.

⁽²⁾ Ibidem, 113, 156.

La costituzione delle due ammine si può prevedere molto facilmente; essa è probabilmente rappresentata dalle formule di struttura seguenti:



in armonia anche con quanto ha osservato il Grewingk⁽¹⁾, il quale dal bi-nitrometaxilolo



L'eliminazione dei due gruppi amidici non si poteva ottenere col metodo ordinario di diazotizzazione in soluzione acquosa, perchè, come è noto, la diazotizzazione delle metadiammine conduce a speciali sostanze coloranti brune. Si cercò nullameno di fare avvenire direttamente la sostituzione dei due gruppi amidici coll'idrogeno, operando in condizioni nelle quali il diazoderivato si decomponesse subito e non avesse così il tempo di combinarsi colla parte di diammina non ancora trasformata. È noto che Sandmeyer⁽²⁾, operando in condizioni tali, ha potuto sostituire nella metafenilendiammina i due gruppi amidici con due atomi di cloro e arrivare così alla metabi-clorobenzina.

Noi abbiamo perciò fatto passare una corrente di vapori nitrosi (dall'anidride arseniosa e acido nitrico) in una soluzione alcoolica della diammina mantenuta all'ebullizione. Si è osservato che il rendimento migliore si ottiene quando si faccia passare nella soluzione la corrente di vapori nitrosi per breve tempo, e precisamente soltanto finchè si nota lo sviluppo d'azoto in piccole bollicine. Così ad esempio trattando 5 gr. di diammina rispettivamente per $\frac{3}{4}$ d'ora, per $1\frac{1}{2}$ e per 2 ore si sono ottenuti 2 gr., 1 gr. e 0,70 gr. di nitroxilolo. Dopo aver distillato la maggior parte dell'alcool, il residuo viene trattato con acqua e distillato in corrente di vapore. Passa allora il nitroxilolo come un olio giallo più pesante dell'acqua, il quale ripreso con etere viene lavato con idrato sodico, per esportare gli xilenoli che possono essere formati, e poi distillato.

⁽¹⁾ Loc. cit.

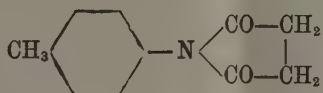
⁽²⁾ Ber. XVII, 2652 (1884).

Si può anche far gocciolare la soluzione idroalcoolica concentratissima del solfato di diammina, nel nitrito d'etile raffreddato con ghiaccio, portare poi la miscela all'ebullizione, e mantenervela fino allo sviluppo completo dell'azoto, procedendo poi come sopra.

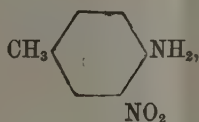
Il nitroxilolo, ridotto con ferro ed acido acetico, dette una base, il cui punto d'ebullizione 210° - 212° , come pure il punto di fusione del derivato acetilico concordavano rispettivamente col punto d'ebullizione della base di Nölting e col punto di fusione del suo acetilderivato. Il fatto poi che la succinimide da noi preparata con questa base, risultò più stabile dei suoi altri cinque isomeri, concorda perfettamente colla costituzione della base stessa.

Infine vogliamo accennare ad un'altra via che potrebbe condurre forse alla preparazione della stessa base, sebbene non ci sia stato possibile, per il passaggio di uno di noi nell'industria, completare le ricerche a tale scopo iniziate.

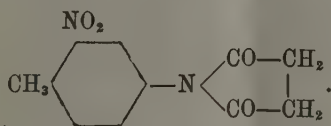
Nitrando la paratoluisuccinimide



con acido nitrico fumante, si ottenne una sostanza, la quale cristallizza benissimo dall'alcool in laminette tendenti leggermente al giallo aranciato e che fondono a 137° . Come è noto, nitrando l'acetoparatoluidina ⁽¹⁾ o la benzilparatoluidina ⁽²⁾ si ottengono derivati della base



quindi noi prevedevamo che il composto fondente a 137° fosse pure un derivato di questa stessa base. La scomposizione con idrato potassico però, ci ha dimostrato che il composto da noi ottenuto era

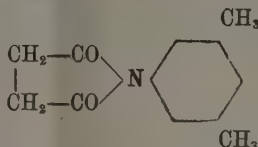


⁽¹⁾ Beilstein et Kuhlberg, Liebig's, Ann., 155, 23.

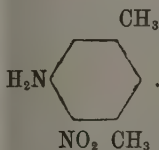
⁽²⁾ Hübner, ibidem, 208, 313.

La differenza di comportamento nella nitratura tra il derivato acetilico e benzoilico da una parte e quello succinilico dall'altra non può dipendere da una diversità di funzione chimica tra i gruppi, ma bensì deve esservi una ragione sterica. Noi sappiamo che nitrando un derivato parabisostituito, quando ambedue i sostituenti sono della medesima classe, il gruppo nitro va vicino (in posizione orto) al gruppo più piccolo (1).

In seguito a questo risultato noi abbiamo tentato di nitrare la succinimide



nella speranza che il gruppo nitro entrasse a preferenza tra i due metili. L'esperienza ha dimostrato la formazione di due nitroderivati, di cui uno dava una nitroxilidina non conosciuta. Nitrando la metaxilidina simmetrica, si forma secondo Nölting e Forel (2) soltanto il composto



Se l'esperienza non ha completamente corrisposto allo scopo, pure essa rende probabile che nella nitratura di un derivato acido della metaxilidina simmetrica, opportunamente scelto, si possa giungere ad introdurre il gruppo nitro tra i due metili e arrivare così facilmente alla metaxilidina vicinale il cui studio dettagliato sarebbe sotto molti riguardi veramente interessante.

Chimica. — *Su un nuovo metodo di preparazione di alcune anidridi* (3). Memoria di G. ODDO e C. MANUELLI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Sono descritti nella letteratura diversi processi per preparare le anidridi degli acidi mono e bibasici. Alcuni consistono nella eliminazione diretta di una molecola di acqua relativamente da due o da una molecola di

(1) Lellmann, *Principien der organischen Synthese*, Introduzione; Kehrman, Ber. XXIII, 130 (1890).

(2) Loc. cit., pag. 2679.

(3) Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico dell'Università di Roma.

acido per l'azione dei disidratanti, come l'anidride fosforica, il cloruro di acetile, l'anidride acetica ecc.

Questo processo di disidratazione o non si compie, o con molta difficoltà e scarso rendimento negli acidi monobasici; per i bibasici dipende essenzialmente dalla distanza dei due carbossili tra di loro e dalla presenza di catene laterali unite agli atomi di carbonio intermedi. Così alcuni di quelli in cui i due carbossili sono in posizione 1, 4 per semplice riscaldamento eliminano una molecola di acqua.

Si conosce poi una serie di processi indiretti che vengono adoperati specialmente per gli acidi monobasici, come quello dell'azione sui sali dei cloruri degli acidi organici, sieno essi preparati o si formino nella prima fase della reazione facendo agire sui sali il triclورو o l'ossicloruro di fosforo; l'azione dei cloruri acidi sui nitrati dei metalli pesanti, sui nitriti e così via.

In tutti questi processi però è degno di nota che si è avuto il maggiore scrupolo nel fare compire la reazione al riparo di qualunque traccia di umidità, impiegando quindi i sali fusi, ed ove occorressero, solventi anidri.

Si conoscono tuttavia alcune anidridi di acidi bibasici abbastanza stabili rispetto all'acqua; basterà citare la ftalica e la canforica, e finalmente di alcuni acidi bibasici si conoscono gli eteri ed i sali, quando però si vogliono mettere in libertà gli acidi precipitano le anidridi. Ciò avviene in generale per gli acidi maleici bialchilati, come il dimetilmaleico o pirocinconico, il metiletilmaleico, il dietilmaleico o xeronico.

Avendo uno di noi ⁽¹⁾ ottenuto dal mononitrile dell'acido canforico l'anidride corrispondente agitando a temperatura ordinaria per qualche minuto la soluzione acquosa e leggermente alcalina del sale potassico con la quantità calcolata di anidride acetica, abbiamo ricercato se questa reazione singolare poteva estendersi ad altri acidi.

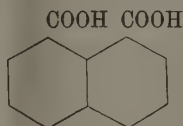
I risultati ai quali siamo arrivati coi tentativi che finora abbiamo potuto eseguire, ci conducono ad ammettere che l'anidride acetica agisce sulle soluzioni acquose e leggermente alcaline degli acidi in condizioni speciali, delle quali la fondamentale è la distanza o tra i due carbossili, o tra un carbossile e l'atomo di carbonio che porta un altro radicale come — OH, — NH², ≡ N.

Gli acidi bibasici nei quali la distanza tra i due carbossili è 1, 4 danno l'anidride e così dalla soluzione del sale sodico dell'acido o-ftalico neutra o leggermente alcalina, per l'aggiunta della quantità calcolata di anidride acetica precipita dopo qualche istante di agitazione la quantità teorica di anidride ftalica; lo stesso avviene per l'acido succinico, mentre gli acidi ossalico, malonico, glutarico, m.ftalico, p.ftalico precipitano inalterati od allo stato di sale.

(1) Gazz. chim. ital., 1896, I, pag. 405.

Quando questi acidi bicarbossilici 1, 4 contengono delle catene laterali, si ottengono o no le anidridi secondo la natura della catena; se questa è un alchile l'anidride si forma, così l'acido metilsuccinico ci ha fornito l'anidride con una certa maggior facilità del succinico. Se è un radicale negativo gli acidi riprecipitano inalterati od allo stato di sale. Questo fatto abbiamo constatato con gli acidi ossi, biossi, amido succinici, e quello che è più notevole col nitroortoftalico 1, 2, 3. Abbiamo tentato inoltre l'acido acetondicarbonico con risultato negativo.

L'unica eccezione che abbiamo riscontrato finora è nell'acido naftalico



il quale fornisce come lo ftalico quantitativamente e subito l'anidride. Questa eccezione però non è che apparente, e basterà ricordare i lavori di Ekstrand sugli acidi nitronaftoici ⁽¹⁾ e di Bamberger e Philip ⁽²⁾ sulla costituzione dell'acenaftene e dell'acido naftalico per concludere con questi chimici che i derivati $\alpha_1 - \alpha_1$ della naftalina, o *periderivati*, secondo l'espressione di Bamberger, si comportano come i composti ortobisostituiti aromatici ⁽³⁾.

Tra gli acidi bicarbossilici di costituzione sconosciuta, l'unico che abbiamo finora sperimentato è il canforico; basta agitare un poco la soluzione acquosa neutra o leggermente alcalina del sale sodico con anidride acetica perchè precipiti subito e completamente l'anidride canforica.

Potrà da questo fatto argomentarsi che i carbossili stanno in posizione 1, 4?

Una notevole conferma sulla influenza della distanza 1, 4 sul comportamento della anidride acetica sulle soluzioni acquose neutre o leggermente alcaline dei sali l'abbiamo ottenuta studiando gli acidi monocarbossilici.

Gli acidi propionico, palmitico, benzoico, cinnamico, nitrobenzoici non danno l'anidride.

Dei tre acidi amminobenzoici l'orto ed il para precipitano allo stato di acetati, il meta invece fornisce l'acetilderivato.

Similmente dei tre acidi ossibenzoici l'orto ed il para restano inalterati, mentre il meta dà anch'esso l'acetilderivato.

⁽¹⁾ Ber. XVIII. 2881.

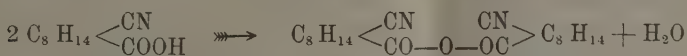
⁽²⁾ Ber. XX, 237.

⁽³⁾ Bamberger (l. c., pag. 241, nota 1^a) dice: « Die Periderivate zeigen die Functionen der Ortoderivate in noch viel ausgeprägterem Maasse als diese selbst. Das ergiebt in Vergleich der Peri-Amidonaphtoesäure mit der Antranilsäure, der Naphtalsäure mit der Phtalsäure, der Naftalintetracarbonsäure mit Piromellitsäure etc.

Dei cianobenzoici viceversa il *meta* resta inalterato e l'orto dà la ftalimide (l'acetilftalimide si idrolizza facilmente). Il para non l'abbiamo studiato.

Negli acidi amino e ossibenzoici la posizione 1, 4 tra il carbossile ed il carbonio che porta l'altro radicale si ha nella posizione *meta*, mentre nel cianobenzoico sussiste nella posizione *orto*.

Fra gli acidi di costituzione sconosciuta rammenteremo il mononitrile dell'acido canforico che, come abbiamo detto precedentemente, fornisce con questo processo l'anidride:



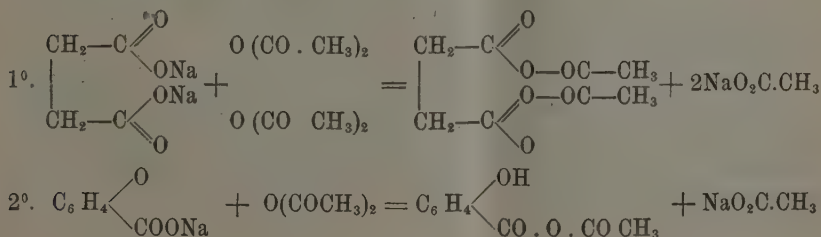
Anche questo comportamento unito alla formazione dell'anidride canforica tenderebbe a dimostrare la posizione 1-4 dei due carbossili dell'acido canforico, e che quindi l'ossigeno chetonico della canfora si trova in un tetrametilene; così si spiegherebbe anche perchè questo nucleo appunto ha una grande tendenza ad aprirsi, come ha dimostrato recentemente uno di noi ⁽¹⁾ che agitando la soluzione acquosa alcalina dell'isonitrosocanfora con anidride acetica ottenne il mononitrile dell'acido canforico:



Concludendo, dalle esperienze che abbiamo sino ad ora eseguite si potrebbe ricavare che l'azione della anidride acetica sulle soluzioni neutre o leggermente alcaline dei sali si svolge in funzione della distanza 1, 4 degli atomi di carbonio, distanza, che, come è noto, è quella che stereometricamente avvicina di più i radicali legati a tali atomi di carbonio.

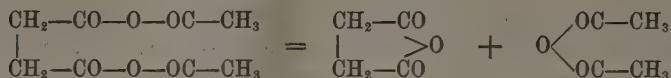
Occorrono però molte altre esperienze per dare a queste poche osservazioni il valore di una legge.

L'interpretazione dell'andamento del processo è molto semplice. L'anidride acetica agendo sui sali forma le anidridi miste:



(1) Gazz. chim. ital., 1896, vol. I, pag. 406.

Le anidridi miste però sono instabili, come ha recentemente dimostrato Rousset (¹), e si decompongono nelle due anidridi semplici:



se queste hanno, come nel caso in cui i carbossili sono in posizione 1-4, la tendenza a formarsi; ovvero si trasformano nelle forme tautomere stabili che sono gli acetilderivati:



se l'altro radicale per la vicinanza si presta a tale desmotropia. In tutti gli altri casi le anidridi miste che molto probabilmente si formeranno sempre nella prima fase si disassociano semplicemente idrolizzandosi.

La reazione l'abbiamo eseguita sempre su piccole quantità di acido (da 2 a 10 grammi) disciolti nella quantità calcolata o leggermente in eccesso di soluzione di idrato sodico concentrata; abbiamo aggiunta la quantità calcolata di anidride acetica e quindi agitato sino a farne quasi scomparire l'odore, quando l'anidride che si formava era abbastanza stabile e si poteva separare per filtrazione. Nei casi nei quali l'anidride formata si idratava facilmente l'abbiamo asportata subito con cloroformio. Il solvente e l'eccesso di anidride acetica venivano scacciati nel vuoto, alla temperatura ordinaria lasciando a lungo il residuo su potassa e paraffina.

1. Anidride succinica.

Operando come si è detto sopra, dopo aver agitato pochi minuti in imbuto a rubinetto l'anidride acetica col sale sodico dell'acido (5 gr. di acido) e mantenendo il tutto freddo sotto un getto di acqua, si separano dei fiocchetti bianchi, che però continuando ad agitare si ridisciolgono, ma che si asportano facilmente con cloroformio.

La soluzione nel cloroformio filtrata diverse volte rapidamente su carta asciutta, e ridotta nel vuoto a piccolo volume, per l'aggiunta di etere anidro, da precipitato alquanto abbondante di anidride succinica in polvere cristallina bianca p. f. 119°-120°. Disciolta in acqua cristallizza da questa l'acido primitivo fondente a 180°.

(¹) Bull. Soc. ch., serie 3^a, XIII, 330.

2. *Anidride dell'acido monometilsuccinico.*

Operando come per l'acido succinico si separano delle goccioline leggermente giallognole che sono asportate dal cloroformio. Scacciato questo e l'eccesso di anidride acetica che ancora non ha preso parte alla reazione nel vuoto, rimane un liquido denso che cristallizza solamente in miscuglio frigorifero, e cristallizzato fonde verso 30°; trattato con acqua ridà l'acido primitivo fondente a 110°-112°.

3. *Anidride dell'acido ortoftalico.*

Aggiungendo alla soluzione del sale sodico neutra o leggermente alcalina la quantità calcolata di anidride acetica, basta agitare pochi istanti perchè si formi un abbondante precipitato bianco fioccoso che diventa tosto cristallino. Raccolto su filtro e lavato fonde a 128°. Il rendimento è pressochè teorico.

4. *Anidride dell'acido naftalico $\alpha_1 \alpha_1$.*

La reazione avviene con la medesima facilità che per l'acido ortoftalico. Il precipitato bianco abbondante, che subito si forma, raccolto e lavato con acqua fonde a 226°. Da questo abbiamo riottenuto l'acido che verso 150° si decompone nuovamente in acqua e nell'anidride. Qui pure il rendimento è pressochè teorico.

5. *Anidride dell'acido canforico.*

La reazione si compie come per gli acidi ftalico e naftalico. Così in poco tempo si possono trasformare grandi quantità di acido in anidride canforica: punto di fusione 222°.

Questo metodo di preparazione di anidridi si potrà forse impiegare per separare questi 3 acidi da miscugli complessi.

6. *Acetilderivato dell'acido m.ossibenzoico.*

Trattato il sale sodico con l'anidride acetica nel solito modo, agitando lungamente, il liquido diviene lattiginoso e l'etere ne estrae la parte oleosa formatasi. Scacciato il solvente e lasciando il residuo nel vuoto su potassa sino a che l'odore dell'anidride acetica è scomparso, si ha un prodotto oleoso che solidifica lentamente. Col cloroformio siamo riesciti a separarla in due porzioni, di cui l'una solubilissima e l'altra meno.

La porzione più solubile, cristallizzata dalla benzina con l'aggiunta di ligroina, fonde verso 125°, punto di fusione dell'acetilderivato dell'acido m.ossibenzoico.

All'analisi gr. 0,3500 di sostanza hanno dato gr. 0,7750 di CO₂ e gr. 0,1449 di H₂O.

In 100 parti.

	trovato	calcolato per $C_8H_4 \begin{matrix} O.CO.CH_3 \\ COOH \end{matrix}$
C	60,40	60,00
H	4,60	4,44

La porzione meno solubile è costituita da acido inalterato, che cristallizzato dall'acqua fonde a 200°.

7. *Acetilderivato dell'acido m.amidobenzoico.*

Dopo pochi minuti di agitazione del miscuglio della soluzione del sale sodico e di anidride acetica si ha un precipitato abbondante bianco che raccolto su filtro, lavato bene e seccato fonde verso 250°. Se non si agita sino a che più non si senta l'odore dell'anidride acetica, il liquido filtrato continua lentamente a separare dei cristalli fondenti pure verso 250°.

Il prodotto sciolto in alcool assoluto e precipitato con ligroina, oppure cristallizzato dall'alcool assoluto, o dall'acqua fonde a 250°, punto di fusione dell'acetilderivato dell'acido m.amidobenzoico:

all'analisi gr. 0,1569 di sostanza diedero cc. 11,5 di azoto misurati a 20° e 758^{mm}.

In 100 parti.

	trovato	calcolato per $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH.CO.CH}_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$
N	8,13	7,82

8. *Imide dell'acido ortoftalico dall'acido o.cianobenzoico.*

L'acido fu preparato col metodo di Sandmeyer e l'olio ottenuto disciolto negli alcali a freddo fu agitato con anidride acetica ed estratto con etere.

La soluzione eterea evaporata lascia un residuo cristallino che fuse a 225° e cristallizzato dall'acqua fuse a 227°. Il prodotto era quindi l'imide dell'acido o.ftalico.

Fisiologia. — *Alcune ricerche calorimetriche su una marmotta.* Nota del dott. U. DUTTO, presentata dal Socio LUCIANI.

Sullo strano fenomeno dell'ibernazione alla quale vanno soggetti anche parecchi animali che occupano un alto gradino nella scala zoologica, sono state fatte, specialmente in questo secolo, numerose e svariate ricerche, sia per studiarlo nei particolari, sia per trovarne le cause.

Mangili ⁽¹⁾ e Saissy ⁽²⁾, per non ricordare le più antiche osservazioni di Buffon ⁽³⁾, Spallanzani ⁽⁴⁾ ed Hunter ⁽⁵⁾, dopo avere descritto la vita ed i costumi

(1) G. Mangili, *Saggio di osservazioni per servire alla storia dei mammiferi soggetti a periodico letargo*. Milano, 1805. *Ueber den Winterschlaf der Thiere*, Reil's Archiv für Physiologie, B. VIII, S. 427.

(2) A. Saissy, *Recherches sur la physique des animaux hibernans; Untersuchungen über die Natur der Winterschlafenden Säugethiere*. Reil's Archiv für Physiologie, B. XII, S. 293.

(3) Buffon, *Histoire naturelle*, 1749.

(4) L. Spallanzani, *Opuscoli di fisica animale e vegetale*. (Modena 1780).

(5) J. Hunter. *Works*. IV.

tanto di estate, che di inverno, degli animali ibernanti, ed in ispecial modo della marmotta, fecero delle importanti osservazioni sulla respirazione, sullo scambio respiratorio, sul sangue, sulla circolazione, sull'eccitabilità muscolare, sulle secrezioni, ecc. ecc.

Valentin ⁽¹⁾, che da se solo ha prodotto, si può dire, un'intera letteratura sulla ibernazione delle marmotte, ha passato in rassegna tutte le modificazioni che gli organi, le secrezioni e le funzioni subiscono durante il periodo del letargo. Anche recentemente Quincke ⁽²⁾ ha pubblicato un lavoro sulla regolazione del calore nella marmotta, ammettendo un centro calorifico nel cervello che influenzi il ricambio della materia e la produzione calorifica.

Ma nessuno, ad eccezione di Walther, di cui parlerò in seguito, ha trattato l'argomento di maggiore interesse, che avrebbe potuto gettare un po' di luce sul fenomeno dell'ibernazione, cioè lo studio della termogenesi mediante il calorimetro. Mangili, Saissy e Valentin hanno fatto delle misure termometriche sulla marmotta, ma solo per vedere quale era la sua temperatura nelle diverse regioni del corpo, sia allo stato di letargo, sia allo stato di risveglio. Ma le misure termometriche, come già ho avuto occasione di dire altra volta, e come si vedrà anche più esplicitamente in questo lavoro, non chiariscono nulla sui complicati processi della termogenesi animale.

Egli è per ciò che avendo potuto usufruire di una marmotta che era nel nostro Istituto Fisiologico, ho intrapreso su di essa una serie di ricerche calorimetriche, col calorimetro compensatore di D'Arsonval.

Quando rivolsi la mia attenzione, verso la metà del mese di Maggio, sulla marmotta che da parecchio tempo era nel nostro Laboratorio, naturalmente essa non era nel letargo profondo come si avvera sulle Alpi o nei paesi freddi, come Mangili, Saissy e Valentin poterono osservare nei loro laboratori, di inverno, con basse temperature. Sebbene non si richieda una bassissima temperatura per farle cadere in letargo, perchè le marmotte dormono già quando la temperatura dell'ambiente è di alcuni gradi sopra lo zero (4° o 5°), tuttavia credo che in Roma, dove basse temperature si hanno solo eccezionalmente, difficilmente si possa osservare un profondo letargo.

Pure, se non era quello della mia marmotta, il letargo profondo in cui la vita dell'animale pare del tutto cessata, in cui l'animale giace arrotolato come una palla, in cui non si vedono movimenti respiratori, e nel quale stato una marmotta può anche cadere da un metro di altezza, come ha visto Valentin, senza svegliarsi, era uno stato di semi letargo.

La marmotta giace nella sua gabbia raggomitolata, nascondendo la testa contro il petto e l'addome, compie dieci atti respiratori al minuto, anche

(1) G. Valentin, *Beiträge zur Kenntniss des Winterschlafes der Murmelthiere*. Moleschott's Untersuchungen zur Naturlehre des Menschen und der Thiere 1856 Bd. 1 u. ff.

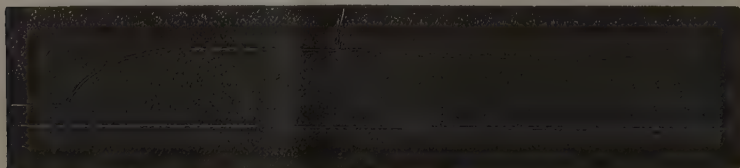
(2) H. Quincke, *Ueber die Wärmeregulation beim Murmelthier*. Archiv für experiment. Pathologie u. Pharmakologie XV, 1.

toccandola non abbandona la sua posizione, non prende cibo, ed è ancora fornita di abbondante pannicolo adiposo. Tutto ciò è ben differente dallo stato in cui si trovano le marmotte di estate sulle Alpi od anche in istato di cattività. La loro vita estiva o vita di risveglio, è quanto mai vivace; esse fischiano all'appressarsi di qualche persona, cercano di fuggire dalla gabbia, mordono e graffiano. Siccome la marmotta era tranquilla, così credo di non andar errato, ammettendo che essa si trovasse in quello stato di sonno tranquillo che Valentin distingue come terza o quarta categoria, fra le cinque in cui egli divide il letargo, riserbando la quinta per il profondissimo grado di letargo.

In queste condizioni feci le misure calorimetriche.

Il giorno 20 maggio la marmotta pesava 1034 gr.: La sua temperatura nella piega dell'inguine era $35^{\circ},2$ (1).

Dal tracciato che segue ottenuto usando le grandi campane gassometriche del calorimetro, si ricava che essa emetteva circa 8,08 Ca all'ora. Da una media ricavata da molte misure fatte sempre nelle stesse condizioni e con temperature della cute che variavano da $35^{\circ},2'$ a $35^{\circ},4'$ si rileva che la marmotta in quello stato sopraricordato di semiletargo, essendo la temperatura dell'atmosfera 15° , emette 7,95 Ca all'ora.



20 Maggio. — Marmotta del peso di gr. 1034. Temperatura nella piega dell'inguine $35^{\circ},2$. — Ca all'ora 8,08.

Riservandomi di fare delle misure calorimetriche nello stato di profondo letargo e con temperature esterne basse, e di confrontare poi con queste, le cifre ottenute nello stato di risveglio, ho voluto intanto vedere se c'era qualche differenza nella produzione di calore fra quest'animale ibernante ed un altro animale non ibernante per es. il coniglio.

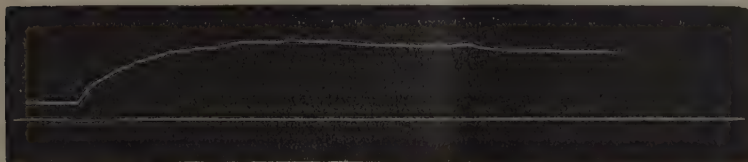
Risulta ora dalle mie esperienze che *i conigli di peso uguale a quello della marmotta e col pelo dello stesso colore* (2) *emettono una quantità*

(1) Essendo fuori della gabbia ed in una posizione alquanto incomoda e coatta, per misurare la temperatura, essa si agitava ed aumentava gli atti respiratori. Non so se per questi sforzi si aumentasse un poco la sua temperatura, come già notò Valentin. Lo stesso dubbio mi nasce a proposito dei conigli, dei quali misuravo la temperatura in identiche circostanze e nei quali trovavo una temperatura superiore a quella che generalmente si attribuisce al coniglio.

(2) In tutte queste esperienze ho sempre scelto conigli dal pelo bigio-fulvo, che è il colore più comune del mantello dei conigli, ed è uguale a quello delle marmotte; e ciò

minore di calore sebbene la loro temperatura sia di 4 o 5 gradi superiore a quella della marmotta.

Presento una grafica fra le molte ottenute:



3 Giugno. — Coniglio del peso di gr. 1070. Temperatura nella piega dell'inguine 39,3. — Ca all'ora 5,77.

Per assicurarmi meglio di questo fatto, e per mettere in maggiore evidenza questo fenomeno inaspettato ed interessante, perchè forse getta un po' di luce sul meccanismo dell'ibernazione, ho rifatto l'esperimento nel modo seguente:

Siccome il calorimetro di D'Arsonval consta di due recipienti uguali, così ho pensato di valermi di tutti due contemporaneamente, facendolo servire come differenziale, mettendo in uno il coniglio e nell'altro la marmotta. Se la produzione di calore fosse stata uguale per entrambi gli animali, si sarebbe ottenuto una linea O, cioè la continuazione del tratto iniziale compiuto a calorimetri vuoti, e parallela all'ascissa. In caso contrario si sarebbe ottenuto una linea o sopra o sotto il tratto iniziale.

Operando in siffatto modo, e usando l'avvertenza di mettere nelle successive esperienze la marmotta ora nel calorimetro A ora nel calorimetro B, per essere sicuro che la differenza fosse indipendente da lievi dissimetrie dei due recipienti, ho ottenuto molti tracciati dai quali risulta che la marmotta (al calorimetro in cui essa veniva posta corrispondeva sempre il gazometro



Coniglio del peso di gr. 950. Temperatura nella piega dell'inguine 39°.

Marmotta del peso di gr. 950. Temperatura nella piega dell'inguine 35°.

per evitare l'influenza che il colore del tegumento esercita sulla irradiazione calorifica, studiata da Charles Richet. Questo chiaro fisiologo ha trovato, conformemente alle leggi fisiche sul calore raggianti, che un coniglio bianco irradia meno che uno grigio od uno nero. Per es. se è 100 il calore emesso da un coniglio bianco, 122 è quello emesso da un coniglio grigio, e 130 quello emesso da un coniglio nero. — Ch. Richet, *Récherches de Calorimétrie*, Archives de Physiologie, 1885, pag. 456.

scrivente) con temperatura cutanea inferiore a quella del coniglio, emetteva una quantità maggiore di calore nell'unità di tempo (1).

Ora è nota l'influenza che la grandezza del corpo degli animali esercita sulla termogenesi, come ha dimostrato sperimentalmente Charles Richet per animali di diversa grandezza e di diversa specie (2).

(1) Le temperature si misuravano tanto prima di mettere gli animali nei calorimetri, quanto ad esperimento compiuto; esse restavano invariate.

(2) Ch. Richet, loc. cit.

Nota. — Le leggi della dipendenza della produzione del calore dalla grandezza dell'animale non si trovano nei trattati di fisiologia sempre chiaramente e precisamente esposte; p. e. si legge nell'Hermann's Handbuch der Physiologie B. IV, S. 409:

« Da nun die Wärmeproduction der Masse des Thiers nahezu proportional sein muss: die gesammten Wärmeverluste aber ungefähr proportional der Körperoberfläche, so folgt daraus, dass von zwei sonst gleichen Thieren das grössere relativ viel weniger Wärme verliert ».

Credo quindi utile stabilire esplicitamente le formole che regolano quella dipendenza partendo dalle leggi fisiche della radiazione calorifica.

Sieno due animali simili e che abbiano la medesima temperatura alla superficie della pelle. È chiaro che le quantità di calore che emettono, supposta costante la temperatura dell'ambiente, sono proporzionali alle loro superficie, e quindi avremo se Q e Q' sono il numero di calorie emesse nell'unità di tempo dai due animali ed S S' le superfici del corpo

$$(1) \quad \frac{Q}{Q'} = \frac{S}{S'}$$

Ora in due corpi simili le superficie sono proporzionali ai quadrati di una dimensione omologa lineare e quindi sarà

$$(2) \quad \frac{S}{S'} = \frac{L^2}{L'^2}$$

D'altra parte i pesi dei due animali sono proporzionali alle terze potenze di una dimensione lineare e quindi sarà, se P e P' sono i loro pesi,

$$(3) \quad \frac{P}{P'} = \frac{L^3}{L'^3}$$

Eliminando il rapporto $\frac{L}{L'}$ fra (2) e (3) noi troviamo

$$\frac{S}{S'} = \frac{P^{\frac{2}{3}}}{P'^{\frac{2}{3}}}$$

e quindi avremo che

$$(4) \quad \frac{Q}{Q'} = \frac{P^{\frac{2}{3}}}{P'^{\frac{2}{3}}}$$

Ossia le quantità di calore emesse da due animali simili, della stessa temperatura ma di diverso peso, sono proporzionali alle potenze $\frac{2}{3}$ dei loro pesi.

Consideriamo ora la quantità di calore emessa relativa al loro peso $q = \frac{Q}{P}$.

Allora sarà per la (1)

$$(5) \quad q' = \frac{\frac{Q}{P}}{\frac{Q'}{P'}} = \frac{Q}{Q'} \frac{P'}{P} = \frac{P'^{\frac{2}{3}}}{P^{\frac{1}{3}}}$$

Ossia le quantità di calore relative emesse da due animali simili della stessa temperatura sono inversamente proporzionali alle radici cubiche dei loro pesi.

Questo risultato è molto interessante perchè mostra come in un animale più piccolo lo sviluppo di calore debba essere molto più attivo che non in un animale più grosso, relativamente al loro peso. È noto infatti, specialmente per le ricerche di Voit e Pettenkofer, che la quantità di Ossigeno assorbito e di CO² eliminato è relativamente più grande nell'animale più piccolo.

Ma per animali dello stesso peso, e presumibilmente della stessa superficie, o forse con superficie minore da parte della marmotta, (la quale ha gli arti meno sviluppati dei conigli, e tende sempre a foggarsi a palla, anche nell'interno del calorimetro) era da aspettarsi o un uguale sviluppo di calore o minore per parte della marmotta.

Il fatto contrario da me osservato dimostra, prima di tutto, che si può avere un animale che emetta e quindi produca più calore di un altro che abbia temperatura superiore; in secondo luogo ci avvia forse alla spiegazione, perchè gli animali come la marmotta siano incapaci di resistere alle basse temperature e diventino ibernanti.

E per chiarire meglio questo fatto degno del massimo interesse, non stimo inutile ricordare brevemente in quali condizioni avvenga il letargo delle marmotte.

Non appena la temperatura dell'atmosfera si abbassa a 5° o 8°, la qual cosa sulle Alpi avviene generalmente alla fine di Settembre o al principio di Ottobre, le marmotte diventano stanche, perdono l'appetito e si ritirano nelle loro tane, portando seco del fieno col quale hanno cura di otturarne l'ingresso.

Dopo la caduta della prima neve, la quale dura, sulle Alpi, dove vivono le marmotte, sino alla successiva primavera, le loro tane restano validamente protette dal freddo esterno mercè l'alto strato di neve, sostanza coibente quanto mai; tanto che, mentre al di fuori la temperatura può essere di parecchi gradi sotto 0°, la temperatura delle tane delle marmotte è sempre di 3° o 5° Reaumur, secondo Prunelle⁽¹⁾, ed anche di 8° o 9° secondo Mangili.

In queste condizioni in cui la respirazione e la circolazione sono fortemente rallentate (un respiro ogni 4 o 5 minuti e 8 o 10 battiti cardiaci al minuto) e in cui perciò le combustioni organiche sono ridotte ai minimi termini tanto che è possibile la vita dell'ibernante in un ambiente poverissimo di Ossigeno, la temperatura della marmotta è abnormemente abbassata.

(1) Prunelle, Annales du Muséum d'Histoire naturelle, XVIII, 1811.

Anzi egli è certo che comportandosi nello stato di ibernazione come animali poichilotermi, le marmotte assumono la temperatura dell'ambiente nel quale sono immerse, quasi come corpi inanimati ⁽¹⁾.

In questo stato l'animale non emette quasi più calore perchè la sua temperatura è in equilibrio con quella dell'ambiente, e le perdite che subisce sono ridotte al minimo; infatti l'ibernazione non si deve confondere coll' inanizione, nel quale stato non si ha abbassamento delle attività fisiologiche come nell'ibernazione ⁽²⁾.

Quali siano le cause determinanti di questo ultimo fenomeno, si ignora, ed alle antiche ipotesi di Buffon, di Spallanzani, di Hunter, di Mangili e di Saissy, nulla si è potuto finora contrapporre. Solo si è messo meglio in rilievo, specialmente dal Luciani, che tanto l' inanizione che la ibernazione sono processi strettamente legati all' influenza regolatrice del sistema nervoso sul ricambio materiale e sulla termogenesi ⁽³⁾.

Ma oltre l' influenza regolatrice del sistema nervoso, segue dalle mie esperienze in modo indubbio che il potere emissivo del calore della marmotta è, *caeteris paribus*, molto maggiore che non quello del coniglio; e quindi si può forse pensare che il fenomeno dell' ibernazione sia legato a questa differenza del potere emissivo dei tegumenti, fra animali ibernanti e non ibernanti.

Dato questo grande potere emissivo, quando la temperatura esterna si abbassa, cresce talmente l' emissione del calore dell' animale ibernante, che in questo, la produzione di calore non può più mantenere la temperatura normale dell' animale, la quale così si abbassa rapidamente sino a diventare uguale a quella dell' ambiente.

Quando invece la temperatura esterna si innalza, si riaccendono nella marmotta i processi calorifici, a tale grado da portare la sua temperatura ad un punto molto superiore a quella dell' ambiente.

Ha qui luogo un meraviglioso processo di economia animale, evidentemente molto complesso, che sarebbe molto interessante di seguire in tutte le sue fasi.

Quando la marmotta è rintanata ed è in letargo, non si trova in cattive condizioni, rispetto al suo bilancio termico, perchè allora, essendo la sua temperatura pressochè uguale alla temperatura dell' ambiente, essa emette

⁽¹⁾ Barkow e Valentin hanno visto che qualche volta le marmotte hanno una temperatura un po' inferiore a quella dell' ambiente, e ciò sarebbe dovuto, secondo Valentin, alla temperatura del pavimento dove esse giacciono, più bassa che non quella dell' atmosfera. — H. Barkow, *Der Winterschlaf*, Berlin 1846.

⁽²⁾ Che l' inanizione ed il letargo siano cose ben diverse risulta confrontando le cifre che Valentin dà come perdite giornaliere medie per 1 Kg. di marmotta che dormì 163 giorni, colle cifre che Chossat dà come perdite giornaliere medie per 1 Kg. di colomba che digiunò 9 giorni. Le perdite giornaliere medie della marmotta erano di gr. 2,19 quelle della colomba gr. 41,8. — Chossat, *Recherches expérimentales sur l' inanition*, Paris, 1843.

⁽³⁾ L. Luciani, *Fisiologia del digiuno*, Firenze 1889.

pochissimo calore, cioè quel tanto che basti a riparare alla dispersione che subisce il proprio ambiente, e a mantenere questo alla stessa temperatura.

Ma la scena cambia radicalmente quando l'animale si desta dal letargo, e la sua temperatura si innalza e diventa cospicua la differenza fra questa e quella dell'ambiente. In questo caso la marmotta disperde molto più calore di un animale non capace di ibernare, e supplisce a questa maggiore dispersione con una produzione altrettanto accresciuta di calore.

Si intende dunque, poichè il raffreddamento dei corpi avviene secondo la legge di Newton, che il disperdimento di calore della marmotta deve essere massimo in primavera ed in autunno, quando cioè diventa massima la differenza tra la temperatura dell'ambiente e la temperatura propria dell'animale; minimo nell'estate e nell'inverno, quando diventa minima la detta differenza.

Le mie ricerche, come ho già detto, furono fatte in primavera, quando la temperatura dell'ambiente era di 15° e la marmotta si trovava in istato di semiletargo con temperatura inguinale di 35°,2 C.

In queste condizioni il disperdimento di calore non fu piccolo, perchè la differenza fra la temperatura della marmotta e quella dell'ambiente era di 20°.

E che il disperdimento di energia calorifica sia stato notevole, viene provato, oltre che direttamente colle misure calorimetriche, anche indirettamente colla perdita di peso che fu rilevante, perchè l'animale, non nutrendosi ancora, consumava sè stesso. Infatti, mentre una marmotta, in profondo letargo consuma pochissimo, come abbiamo visto 2,19 gr. al giorno, la mia marmotta consumava invece circa 8 gr. al giorno.

La rilevante differenza del potere emissivo tra i conigli e la marmotta probabilmente dipende da condizioni diverse della superficie dei due animali.

Avviene come nel cubo di Melloni in cui le faccie ricoperte di nero fumo e di biacca emettono maggior calore che non la faccia spulita.

Questa differenza nel mio caso risulta anche più spiccata per il fatto che l'animale che emette di più, ha una temperatura minore.

La diversità delle condizioni della superficie dipende da un insieme di circostanze molto più complesse che non nel cubo di Melloni. Certamente deve molto contribuire la diversa eccitabilità del sistema nervoso, che mediante i nervi vasomotori, regola l'irrigazione sanguigna periferica nei due animali. Forse nella marmotta non avviene ciò che si osserva negli omeotermi perfetti, nei quali il freddo, agendo sui tegumenti, restringe in via riflessa i vasi cutanei, raffreddando la pelle, diminuendo la differenza termica tra essa e l'ambiente e rendendo minore la perdita di calore.

Non potendo la marmotta opporre all'azione del freddo questo mezzo protettivo perchè o non possiede, o possiede solo imperfettamente questo meccanismo termoregolatore, essa si comporta nè più nè meno come un animale

omeotermo al quale si sia verniciata la pelle o si sia tagliato il midollo spinale; nel quale cioè è abolita la termoregolazione per mezzo della pelle.

E come questi animali, così trattati, esposti in un ambiente che abbia una temperatura inferiore al minimum compatibile colla loro esistenza, si raffredderebbero sino alla morte, se non si avesse cura di avvilupparli con sostanze coibenti, così avverrebbe della marmotta, se rintanandosi, non riducesse, con questo mezzo, al minimo l'emissione di calore.

Il forte potere emissivo e la poca resistenza degli animali ibernanti ad un abbassamento della temperatura sono in relazione colle esperienze di Walther ⁽¹⁾, il quale, sottoponendo un coniglio ed un piccolo animale ibernante, il Suslik (*Spermophilus citillus*, piccolo roditore delle steppe della Russia) all'influenza di uno stesso miscuglio frigorifero che raffreddava a — 17° vide, dopo averli fatti stare mezz'ora nella cassa frigorifera, che il coniglio misurava nel retto 34°,4 ed il Suslik 10°,4. Walther pensando dapprima che ciò fosse dovuto all'essere il calore specifico del Suslik minore di quello del coniglio, li ammazzò rapidamente con un colpo sull'occipite, e li mise dentro i calorimetri a ghiaccio di Lavoisier e Laplace. Tenendoli per 36-48 ore nei calorimetri osservò che il coniglio del peso di 1231 gr. aveva fuso tanto ghiaccio da averne 13 decilitri di acqua; il Suslik del peso di 220 gr. aveva fuso tanto ghiaccio da averne 11,7 decilitri di acqua. Risultava quindi che il Suslik aveva un calore specifico maggiore ⁽²⁾, ma pure malgrado ciò il Suslik perde tanto più facilmente la sua temperatura, posto nella cassetta frigorifera; per la qual cosa Walther sospettò che entrassero in gioco altri fattori, e forse un diverso potere emissivo dei due animali.

Le mie esperienze sul coniglio e sulla marmotta, dimostrano in modo evidente e durante la vita dei due animali, questa diversità del potere emissivo.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

dal 7 settembre al 4 ottobre 1896.

Albert I^{er} de Monaco. — Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht. Fasc. X. Monaco, 1896. 4°

Bertolio S. — Sulla composizione chimica delle comenditi. Roma, 1896. 8°.

Boccardo E. C. e Baggi V. — Trattato elementare completo di geometria pratica. Torino, 1896. 8°.

⁽¹⁾ A. Walther, *Studien im Gebiete der Thermophysiology*. Du Bois-Reymond's *Archiv für Physiologie*, 1865, S. 25.

⁽²⁾ Questo metodo e la deduzione di Walther che il Suslik abbia un calore specifico maggiore del coniglio, non sono scevri di obiezioni; per es. se si pensa ai fenomeni post-mortali, accompagnati da sviluppo di calore, naturalmente in quantità diversa da animale ad animale.

- Boussinesq J.* — Théorie de l'écoulement tourbillonnant et tumultueux des liquides dans les lits rectilignes à grande section. Paris, 1896. 4°.
- Carta idrografica d'Italia. — Relazioni — Lombardia. Roma, 1896. 8°.
- Congreso científico general chileno de 1894. Santiago, 1895. 8°.
- Cope E. D.* — Criticism of Dr. Baur's rejoinder on the homologies of the paroccipital bones. S. l. 1896. 8°.
- Id.* — New and little known mammalia from the Port Kennedy bone deposits. S. l. 1896. 8°.
- Id.* — Obituary Notice of Prof. J. A. Ryder. Philadelphia, 1896. 8°.
- Id.* — Prof. Mark Baldwin on Preformation and Epigenesis. S. l. 1896. 8°.
- Id.* — Second contribution to the history of the Cotylosauria. — Sixth contribution to the knowledge of the marine Miocene Fauna of North America. Philadelphia, 1896. 8°.
- Id.* — The formulation of the natural sciences. S. l. 1896. 8°.
- Id.* — The oldest civilized men. S. l. 1896. 8°.
- Diena G.* — 12 proposizioni. S. l. 1896. 8°.
- Index bibliographique de la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne. Lausanne, 1896. 8°.
- Jatta G.* — I Cefalopodi (sistematica). Berlin, 1896. 4°.
- Onoranze centenarie a Galileo Galilei. Dicembre 1892. Padova, 1896. 8°.
- Report of the Geodetic Survey of South Africa (Cape of Good Hope) 1883-1892. Cape Town, 1896. 4°.
- Salmoiraghi F.* — Di un giacimento di calcare eocenico a Oneda in Prov. di Milano. Milano, 1896. 8°.
- Verson E. e Bisson E.* — Sviluppo postembrionale degli organi genitali accessori nella femmina del B. Mori. Padova, 1896. 8°.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 18 ottobre 1896.

Fisica. — *Della proprietà scaricatrice svolta nei gas dai raggi X e dalle scintille, e della sua persistenza nei medesimi.* Nota del Socio EMILIO VILLARI ⁽¹⁾.

§ I. — Azione dei raggi X.

È ormai accertato, che i raggi X inducono nei gas, che attraversano, una modificazione speciale per la quale essi diventano atti a scaricare più o meno rapidamente i corpi elettrizzati ⁽²⁾. A me parve quindi utile stabilire se una

tale modificazione prodotta nei gas durasse un certo tempo o no, dopo l'azione dei raggi; ed operai nel modo che segue.

Disposi un Crookes a pera C in una cassa di piombo pp a grosse pareti, che, insieme all'induttore R, chiusi in un'ampia cassa di zinco ZZ unita al suolo. Le due casse in o, in corrispondenza del fondo anticatodico di C, avevano un foro ciascuna di circa 12 cm. Avanti

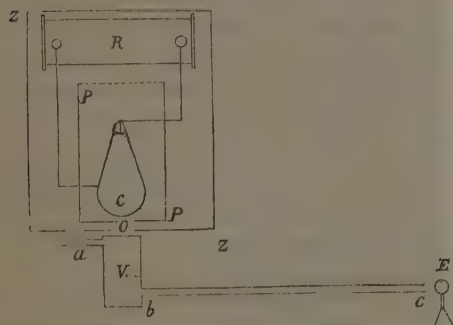


Fig. 1.

al foro era situato un vaso cilindrico di zinco V, 12×20 cm. Questo aveva la base a in lastra di allu-

⁽¹⁾ Presentata ai primi di ottobre.

⁽²⁾ V. fra le altre le mie diverse pubblicazioni fatte dal febbraio in poi nei Rendiconti dell'Acc. dei Lincei o di Napoli.

minio dello spessore di 0,3 mm., e perciò trasparentissimo ai raggi X provenienti da C. Due tubolature di 2 cm. di diametro servivano, l'una, *a*, a spingere il gas da cimentare nel vaso V; e l'altra *b*, prolungata da canna di vetro o di metallo *bc*, di differenti lunghezze, serviva a portare il gas contro l'elettroscopio E. Le cose erano aggiustate in maniera, come del resto continuamente provavo e riprovavo, che l'elettroscopio non veniva punto influenzato, nè dall'azione diretta del Crookes, nè da quella del rocchetto, nè dalla corrente gassosa, che, non attivata dagl' X, veniva spinta sull'elettroscopio medesimo.

Assicuratomi così contro ogni azione perturbatrice, si attivava il Crookes con l'induttore R, si caricava l'elettroscopio con una pila a secco, e con una grande soffieria si spingeva, pel vaso V e la canna *bc* di varie lunghezze, l'aria contro l'elettroscopio E. Questo si scaricava più o meno rapidamente, e con un cannocchiale a reticolo ed un orologio puntatore si misurava il tempo della scarica per alcune divisioni del reticolo. I risultati di tali esperienze sono qui sotto riportati:

	Medie .	Lunghezza delle canne di vetro
E perde 10° in 25°,0; 24°,0	24°,5	90 cm.
10° 38°,0; 38°,0	38°,0	190 cm.
10° 79°,0; 77°,0	78°,0	390 cm.
5° 97°,0	97°,0	570 cm.
10° 187°,0	187°,0	"
5° 300°,0	300°,0	980 cm.

Questi valori mostrano la concordanza dei risultati delle esperienze fatte nelle stesse condizioni; e mostrano ancora, che la proprietà scaricatrice, destata dagl' X nell' aria, vi si conserva, anche dopo che questa abbia percorso canne da 90 cm. a 10 m. di lunghezza. Però si scorge, che detta proprietà va scemando col crescere della lunghezza della canna; e ciò se dipende dal tempo maggiore speso dall'aria a percorrere canne più lunghe, può anche, in parte almeno, dipendere dal diminuito flusso nelle canne lunghe, per l'attrito maggiore che vi si produce.

A mostrare che realmente la velocità o la portata del flusso influisce sulla rapidità della scarica, spinsi per V e per la canna *bc* (2×400 cm.). sotto diverse pressioni, l'aria attivata ed ottenni che:

E perdè 5° in 120°. Pressione di circa 8 cm. d'acqua.

5°	102°.	"	10 cm.	"
3°	78°.	"	16 cm.	"

La scarica s'accelera col crescere della pressione e dello efflusso; risultato naturalissimo, giacchè col crescere della velocità del flusso non solo l'aria attivata arriva in minor tempo sull'elettroscopio, ma v'arriva bensì in maggior copia.

Le misure fatte col gas luce non disseccato mostrarono che la sua corrente, sebbene non attivata dagli X, pure scaricava un po' l'elettroscopio; non pertanto l'influenza delle radiazioni appare manifesta:

Corrente gas luce non attivato dagli X:

E perde 5° in 16^s con canna *bc* di 390 cm.

8° 120^s "

Corrente gas luce attivata dagli X:

E perde 5° in 10^s8 con canna *bc* di 390 cm.

8° 33^s0 "

In seguito dissecai il gas con una lunga e grossa colonna di cloruro di calcio; ed usando, come sopra, la medesima canna di vetro di circa 4 m. mi assicurai, che il rocchetto ed il Crookes da soli, o la corrente di gas inattiva non agivano sull'elettroscopio, in modo sensibile (E perdeva $\frac{2}{3}$ di divisione in circa 200^s). Indi operando

Con corrente gassosa attivata dagli X ebbi che:

E perdè 5° in 60^s; 62^s; 59 Media 60^s

10° 130^s 123^s 121^s 125^s

15° 197^s 187^s 184^s 189^s

L'etetroscopio perdeva per semplice dispersione nell'aria $\frac{2}{3}$ di divisione in 180^s (1).

Così che anche pel gas luce può dirsi che esso conserva, per un certo tempo, la proprietà scaricatrice indottavi dagli X.

I medesimi risultati s'ottennero con l'idrogeno (lavato in acqua e disseccato nell'acido solforico e nel cloruro di calcio), come mostrano i numeri seguenti ottenuti adoperando la solita canna di circa 4 m.

Con corrente d'idrogeno attivata dagli X:

E perde 3° $\frac{1}{3}$ in 107^s I gassometro,

4° $\frac{1}{2}$ in 95^s II "

L'anidride carbonica fu sperimentata servendosi del nuovo elettroscopio e si ebbe, evitate tutte le possibili perturbazioni, che:

E perde 5° in 142^s I gassometro,

5° 117^s II "

Così che anche per l'anidride i risultati sono simili a quelli ottenuti con gli altri gas.

In seguito volli provare la persistenza della proprietà scaricatrice, indotta dagli X, in una miscela d'aria e di vapori di etere o di solfuro di carbonio, in vista della grandissima forza scaricatrice che, secondo alcune mie esperienze, detta miscela acquista pei raggi X. Facevo gorgogliare una corrente di aria in una boccia con etere o solfuro di carbonio, e quindi la spingevo pel vaso V, e per una canna di vetro (2 × 780 cm.) contro all'elettroscopio.

A corrente d'aria pura ed inattiva vidi che:

(1) Queste ricerche furono eseguite con un nuovo elettroscopio, nel quale una delle foglie di oro era stata sostituita da una striscia rigida di ottone, onde le deviazioni della foglia rimasta venivano raddoppiate. La striscia indicava lo zero o l'origine delle deviazioni.

E perdeva $0,8^{\circ}$ in 300° e poi era immobile.

A corrente d'aria e vapore d'etere inattiva:

E perdeva $0,8^{\circ}$ in 270° e poi era fermo.

Attivato il Crookes si ebbe che

Con corrente d'aria pura:

E perde 5° in 158° ; 170° ; 160° ; Media 163°

Con corrente d'aria e vapori di etere:

E perde 3° in 230° ; 300° Media 265°

La differenza fra questi due ultimi valori tiene forse a che nella prima avendo adoperato poco etere, questo svaporò tutto in circa 120° , e l'esperienza venne seguitata con aria pressochè pura. Nella seconda esperienza l'etere durò tutto il tempo della misura, e la scarica fu più lenta.

Pel solfuro di carbonio si ebbe:

Con la corrente d'aria pura ed attivata dagli X:

E perde 5° in 160° .

Con corrente d'aria e vapori di solfuro attivata dagli X:

E perde 5° in 245° ; 243° .

Dai numeri riportati risulta chiaro, che la corrente d'aria e vapori d'etere o di solfuro perde lungo la canna di 780 cm. assai più della sua virtù scaricatrice, che non vi perde l'aria pura. Questo fenomeno, assai singolare in apparenza, ha forse la sua spiegazione, in parte almeno, in una diminuzione della corrente di aria che si verifica quando è mescolata ai vapori. Difatti accade, pel fortissimo raffreddamento prodotto dall'evaporazione dell'etere o del solfuro, che l'umidità della colonna di aria gorgogliante si rapprende, e finisce col chiudere parzialmente l'apertura del tubo d'efflusso, onde in ultimo, la corrente di molto si assottiglia. Devo però aggiungere, per esattezza, che l'ultima delle due misure precedenti fu fatta tenendo la boccia a solfuro in acqua alla temperatura di 20° C, senza che la durata della scarica si fosse mostrata diversa dall'altra misura accanto, fatta con boccia non riscaldata. Se adunque il rallentarsi della scarica non è dovuta alla diminuzione della corrente gassosa, bisognerà ritenere che i vapori perdono più rapidamente dell'aria la loro virtù scaricatrice; lo che non può ammettersi senza nuove esperienze.

Da ultimo volli provare l'influenza della natura delle canne, e sperimentai prima con una di vetro, poi con una eguale di piombo unita al suolo e di 2×475 cm.: ed operando con una corrente di aria pura, attivata al solito modo, ottenni

Con canna di vetro che:

E perde 5° in 65° .

Con canna di piombo:

E perde 5° in 63° .

Onde pare che la natura della canna d'efflusso non abbia influenza sulla durata del fenomeno.

§ II. — *Proprietà scaricatrice svolta dalle scintille.*

È ormai stabilito da esperienze mie e di altri ancora, che le scintille elettriche non contengono raggi X, così che esse, a distanza, non agiscono su lastre fotografiche coperte da corpi opachi, nè scaricano i corpi elettrizzati. Non pertanto le scintille attraversando i gas vi comunicano, come gl' X, la proprietà scaricatrice. Per mostrare questa proprietà apparecchiai un tubo di vetro a scintille, C, chiuso con tappi di gomma e provvisto di due elettrodi, *e* ed *e*, a punte di platino pel salto delle scintille. Il gas da sperimentare veniva spinto pel cannello *a* in C, e quindi pel lungo tubo *v*, circa 80 cm., contro l'elettroscopio E, chiuso nella sua gabbia unita al suolo. Assicuratomi contro tutte le influenze perturbatrici, sottoposi alle esperienze i diversi gas che seguono.

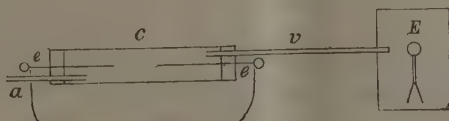


FIG. 2.

ARIA. — Feci passare in C una serie di rapide scintille di 12 mm., di un grosso rocchetto, rinforzate da due ampie giare unite in cascata, e spingendo per *a* C *v* una corrente di aria contro di E, ottenni i seguenti tempi medi di scarica:

E + perde	5° in	8°,0 (1)
	10° in	17°,0
E — perde	5° in	12°,0
	10°	25°,0.

Invertita la corrente del rocchetto s'ebbe:

E + perde	5° in	11°,0.
	10°	26°,0.
E — perde	5° in	9°,0
	10°	19°,0.

Si vede che le scintille rinforzate comunicano all'aria un'energica virtù scaricatrice, alla maniera stessa che fanno i raggi X. Sembra inoltre, che sulla rapidità della scarica di E v'abbia una lieve influenza la natura della sua carica e la polarità del rocchetto; ma di ciò dirò fra poco: infrattanto nelle esperienze che seguono, per evitare errori, caricai l'elettroscopio ed attivai il rocchetto sempre ad un modo.

Spingendo l'aria per C con diverse velocità ottenni le seguenti medie, da misure concordi:

E perde	5° in	12°,7. Corrente debole.
	10°	27°,3

(1) I segni + e — corrispondono alle cariche date dall'elettroscopio E.

E perde 5° in 10°,2. Corrente forte.

10° 21°,4

E perde 5° in 13°,8. Corrente fortissima.

10° 29°,3

Sembra, come del resto è naturale, esservi una certa velocità di flusso alla quale corrisponde la massima sua efficacia scaricatrice. E difatti con una velocità troppo piccola nè molte, nè tutte le particelle gassose attivate vengono trasportate; e per una velocità troppo grande, insieme al gas attivato viene trasportato anche quello non attivo, e la scarica si rallenta. Però i valori riportati sono solo approssimati, non avendo avuto a disposizione opportuni apparecchi per misurar bene la velocità delle correnti gassose adoperate.

Sperimentai anche con scintille di 10 a 12 mm. non rinforzate, e vidi che esse assai debolmente eccitavano la corrente di aria.

GAS LUCE. — Simili ricerche eseguite col gas luce dettero i valori seguenti medî:

Con corrente gassosa non attivata:

E non perde sensibilmente la carica.

Con corrente gassosa attivata da scintille di 12 mm.:

E perde 5° in 24°,0 senza giare

10° 59°,0 "

E perde 5° in 7°,7 con 1 giara

10° 15°,5 "

E perde 5° in 9°,5 con 2 giare

10° 21°,6 "

E perde 5° in 9°,3 con 4 giare

10° 21°,2 "

Il gas luce viene attivato, adunque, dalle scintille rinforzate dai condensatori, ed anche da quelle senza condensatori, sebbene in modo sensibilmente meno efficace. Sembra inoltre, che l'ampiezza dei condensatori adoperati non abbia una ben distinta influenza sui fenomeni studiati; pure occorrono più lunghe indagini in proposito.

ANIDRIDE CARBONICA. — Questo gas dette con scintilla di 12 mm. e 2 giare i seguenti risultati:

E perde 5° in 9°,2; 9°,0; 11°,2 Media 9°,8

10° 19°,4; 23°,0; 26°,0 " 22°,8

Il fenomeno che s'ha con l'anidride è il solito; il decrescere della rapidità della scarica, rilevato dai numeri precedenti, è dovuto al diminuire della pressione pel vuotarsi del gassometro di gomma adoperato. Accresciuta la pressione del gassometro, s'accrebbe la velocità della scarica:

E perdè 5° in 10°,2, invece di 11°,2

10° 23°,4 invece di 26°,0.

IDROGENO. — Questo gas, preparato con lo zinco e l'acido solforico, fu lavato nell'acqua, disseccato in due boccie ad acido solforico, ed introdotto

in gassometro di gomma. Da questo, attraverso al cloruro di calcio, si spingeva per C v contro l'elettroscopio che non si scaricava. Indi, attivando il tubo C con scintille di 12 mm., rinforzato da due giare, e spingendo il gas si ebbe:

E perde	5°	in 10°.	Corrente di gas debole
	10°	25°,0	
	5°	8°,0.	Corrente di gas forte
	10°	17°,0.	
	5°	4°,5.	Corrente di gas più forte
	10°	9°,0	
	5°	3°,5.	Corrente di gas fortissima
	10°	8°,0.	

La rapidità della scarica s'accrebbe con quella della corrente gassosa, senza però raggiungere un massimo, come si verificò con l'aria.

L'idrogeno s'attiva ancora assai bene con le scintille non rinforzate dai condensatori, come si scorge dai numeri seguenti, ottenuti in condizioni identiche alle ultime esperienze della precedente serie:

E perde	5°	in 8°,5.	Con corrente di gas fortissima.
	10°	17°,0	

La proprietà scaricatrice indotta, in questo caso, dalle scintille non rinforzate, sebbene energica, è pur sempre inferiore a quella indotta dalle scintille rinforzate.

OSSIGENO. — Con questo gas, e con scintilla di 12 mm., rinforzata da 2 giare, s'ebbero le medie seguenti:

E perde	5°	in 26°,7.	Corrente gas debole.
	10°	56°,0	
E perde	5°	20°,6.	Corrente un po' più forte.
	10°	43°,0	
	5°	8°,2.	Corrente fortissima.
	10°	18°,2	

L'ossigeno si comporta come l'idrogeno.

Circa l'influenza della lunghezza delle scintille, occorre distinguere il caso delle scintille rinforzate da quelle semplici. Le esperienze furono fatte principalmente con l'idrogeno, perchè per la sua conducibilità permetteva di variare di più la lunghezza delle scintille.

Con scintille rinforzate da 2 giare s'ebbe:

E perde	5°	in 14°,7	con scintilla di 10 mm.
	5°	15°,9	45 mm.

La proprietà scaricatrice indotta dalle scintille rinforzate, non variò sensibilmente con la loro lunghezza, sebbene questa siasi variata nel rapporto di 1 a 4,5.

Facendo uso di scintille non rinforzate si ebbe:

E perde	5°	in 50°,0	con scintilla di 11 mm.
	5°	13°,8	45 mm. (1)

(1) Sebbene nel mio giornale non sia indicato il gas col quale furono eseguite queste ultime misure, pur credo quasi certamente che furono eseguite con l'idrogeno.

Cioè, le scintille non rinforzate lunghe, inducono una virtù scaricatrice sensibilmente maggiore delle brevi; ed essendo variata la lunghezza all'incirca, da 1 a 4, la virtù scaricatrice variò quasi nello stesso rapporto. Risulta inoltre, che le scintille non rinforzate, se brevi, riescono sempre meno efficaci delle rinforzate; e se sufficientemente lunghe, da 45 a 50 mm., possono riescire anche più efficaci delle rinforzate. Questo fatto è ben naturale, quando si considera che mentre l'efficacia della scintilla non rinforzata cresce, dentro certi limiti, quella della scintilla rinforzata non cresce con la sua lunghezza.

Con l'ossigeno e le scintille rinforzate si ebbe:

E perde 5° in 17^s,8 con scintilla di 10 mm.

10°	38 ^s ,1	"
5°	19 ^s ,6	28 mm.
10°	42 ^s ,5	"

Anche qui, a parte una piccola differenza, può dirsi che l'efficacia delle scintille non varia sensibilmente con la loro lunghezza.

Con le scintille semplici e senza condensatori si ebbe:

E perde 1° in 60^s,0 scintilla di 4 mm.

1°	20 ^s ,0	10 mm.
1°	57 ^s ,0	57 mm.

E non perde per scintilla di 66 mm.

Risulta che l'attività della scintilla semplice cresce con la sua lunghezza, sino ad un certo limite, oltre il quale decresce sino a zero.

Questo effetto della lunghezza credo sia in relazione con l'intensità dell'indotta che dipende dalla sua lunghezza. Difatti in una mia Memoria dimostrai, fra le altre cose: Che l'intensità della corrente d'un induttore, per scintille brevi è costante, ed indipendente dalla sua lunghezza: e per scintille lunghissime decresce rapidamente sino a zero col crescere della loro lunghezza ⁽¹⁾.

Per scintille brevi, adunque, l'intensità non variando con la lunghezza, la loro efficacia può crescere con la lunghezza. Per quelle molto lunghe, scemando l'intensità rapidamente pel crescere delle lunghezze, l'efficacia può decrescere con queste.

§ III.

Messa in chiaro questa nuova proprietà delle scintille, di attivare i gas, cercai per diverse vie di accrescerne l'efficacia; e nelle varie esperienze che feci mi servii del gas luce, sia per comodità sia per la costante sua pressione di 55 mm. in colonna d'acqua. Adoperai dapprima un apparecchio raffigurato schematicamente qui appresso. A e B indicano due tubi a scintilla coi loro elettrodi *a*, *b*, *c* e *d*, ed E figura l'elettroscopio, chiuso nella sua gabbia unita

(1) Villari E., *Atti Acc. d. Scienze dell'Istituto di Bologna*, Serie IV, T. I.

al suolo. I due tubi, chiusi da tappi di gomma, portano i cannelli di vetro p , o , n , m , adduttori del gas da provare.

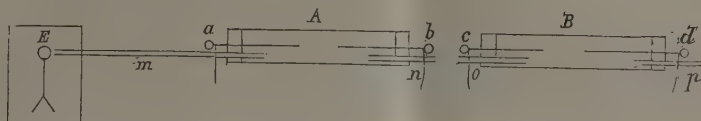


FIG. 3.

In una prima serie di esperienze riempii di gas luce B ed A, e chiusi i cannelli p ed o ; e mentre scoccavano scintille di 10 mm. in B ed in A, spingevo il gas per n m contro l'elettroscopio. Così la corrente gassosa era attivata dalle sole scintille in A e si ebbe in media che:

E perde 5° in $11^s,0$

In seguito, uniti i cannelli n ed o , feci passare la corrente gassosa per p , o , n , m , eccitandola con una doppia serie di scintille, nei due tubi A e B, alcune volte dirette nel medesimo verso, altre volte in verso contrario ed ottenni

Con scintille nel medesimo verso:

E perde 5° in $13^s,1$

Con scintille in verso contrario:

E perde 5° in $13^s,3$

Da questi numeri apparisce che la direzione delle due scintille non ha alcuna influenza sul fenomeno. Vedesi inoltre che l'azione delle due serie di scintille non solo non aumenta la virtù scaricatrice del gas, ma un poco la diminuisce rispetto alla prima esperienza; lo che è certo da attribuirsi alla scemata velocità del gas per effetto del maggiore attrito incontrato, in quest'ultima ricerca, nei sottili cannelli p , o , n .

Per operare in circostanze sempre identiche, feci passare il gas per tutto l'apparecchio, da p ad m ; ed attivai con le scintille, una volta solo il tubo A, un'altra solo quello B, ed una terza, insieme A e B. I risultati medî così ottenuti sono i seguenti:

1 ^a Esp.	Attivato A	E perde 10° in $20^s,9$
2 ^a	B	10° $23^s,8$
3 ^a	A e B	10° $20^s,1$

Dunque attivando solo A, ovvero A e B insieme, la scarica di E avviene nello stesso tempo di 20 a 21^s : attivando solo B la scarica è un po' più lenta, ed avviene in circa 24^s ; lo che è dovuto alla maggior distanza di B dall'elettroscopio. Dall'eguale durata della scarica, nella prima e nella terza esperienza, risulta meglio accertato che gli effetti delle due serie di scintille non si accumulano.

Ma potrebbe forse credersi che col prodursi delle scintille in B scemasse l'energia di quelle in A, e perciò la forza scaricatrice acquistata dal gas per una sola serie o per entrambi le serie di scintille rimanesse invariata.

Per risolvere questo dubbio riempii i due tubi A e B di gas luce, e facevo passare la corrente gassosa soltanto per A, attraversato da scintille di 10 mm. rinforzate; contemporaneamente facevo variare la scintilla in B, data dallo stesso rocchetto, fra 0° a 20 mm. In tal maniera il rocchetto alcune volte produceva la sola scintilla in A, eccitatrice del gas; ed altre volte queste e quelle in B di 20 cm. Dalle indagini, molte e molte volte ripetute, risultò che la forza scaricatrice del gas attivato in A non variò punto, al variare da 0 a 20 mm. della scintilla in B. Per cui si può ammettere, nel limite delle mie esperienze, che l'efficacia eccitatrice delle scintille nel tubo A, non scema per la produzione d'un altro fuori di esso. Onde vien confermato, che la efficacia delle scintille in A e B, della esperienza più sopra ricordata, non si sommano.

Ma se nel circuito indotto, che produce le scintille, s'intercala una resistenza, l'efficacia della scintilla in A decresce sensibilmente. Così avendo sostituito al tubo B, un tubo ripieno di soluzione satura di solfato di rame (53×3 cm.) ottenni i dati seguenti:

Circuito senza la soluzione

E perde 5° in 10°,5; 11°,0; 11°,5; 11°,5 Media 11°,0

Circuito con la soluzione interposta

E perde 5° in 24°,0; 21°,0; 22°,0; 22°,0 " 22°,2

Questa diminuzione d'efficacia della scintilla per l'aggiunta della resistenza del circuito, può forse attribuirsi alla diminuita velocità della scarica. E non sarà fuori di proposito il ricordare qui alcune ricerche pubblicate in una mia antica Memoria. In essa dimostrai, fra le altre cose, che la grossezza della scintilla d'un condensatore (che è il caso delle scintille rinforzate) non varia punto quando nel circuito se ne produca una seconda, di lunghezza fra zero e la massima possibile. Per contro, la detta grossezza scema rapidamente accrescendo la resistenza del circuito con un filo metallico, con un elettrolito e con un gas rarefatto (tubo di Geissler). La soluzione di rame, che scema il diametro della scintilla, scema la sua efficacia di attivare il gas; la scintilla secondaria, che non modifica il diametro della primaria, non ne diminuisce la efficacia.

L'attività scaricatrice di un gas può accrescersi facendolo attraversare da più serie di scintille insieme. Ho costruito una specie di quadro scintillante, formato da una striscia di ebanite *a b* nella quale erano confitti 5 fili di platino di 1 mm. ripiegati come nella fig. 4. Questo apparecchino era rinchiuso nel solito tubo a scintilla, ed unito agli elettrodi dell'induttore per via degli estremi *n* ed *o* ripiegati ad anello. Così ad ogni scarica dell'induttore saltavano negli spazi 1 a 4, quattro scintille di 5 mm. ciascuno, ed

eccitavano la corrente gassosa, che spinta pel tubo *b*, scaricava l'elettroscopio. Per sperimentare con una sola scintilla, si toglieva dal tubo l'ap-

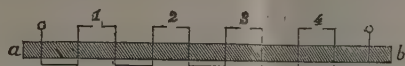


FIG. 4.

parecchio descritto e vi s'introducevano gli elettrodi, fino a 5 mm. di distanza fra loro. Le misure eseguite con la solita diligenza dettero le medie seguenti, relative al gas luce, ed a scintille rinforzate da 2 giare.

Con 4 scintille di 5 mm. ciascuna

E perde 5° in 6^s,0
10° 11^s,0

Con 1 scintilla di 5 mm.

E perde 5° in 10^s,1
10° 24^s,1

Con 1 scintilla di 20 mm.

E perde 5° in 9^s,5
10° 21^s,6

Con 4 scintille di 5 mm. ciascuna.

E perde 5° in 6^s,6
10° 13^s,8

Così con 4 scintille la virtù scaricatrice acquistata dal gas è circa doppia che con una sola. La lunghezza di questa, come si disse, non ha spiccata influenza sul fenomeno.

Cotesta virtù scaricatrice destata nei gas dalle scintille che li attraversano, come quella destatavi dagli X non è fugace, ma vi si conserva per un certo tempo. A dimostrare questo fatto operai come pel caso dei raggi X. Prolungai il tubo A, ad una sola scintilla con dei cannelli di vetro di 8 a 10 mm. di luce, e di varia lunghezza. Per essi spingevo sull'elettroscopio il gas attivato; e dopo essermi garantito da ogni errore ottenni i risultati medi seguenti, relativi al gas luce ed alle scintille con 2 condensatori:

E perde 5° in 7^s,1. Con cannello di 120 cm.

10° 16^s,3

E perde 5° 12^s,5 285 cm.

10° 28^s,8

E perde 5° 34^s,2 610 cm.

10° 79^s,2

Si osserva che la proprietà scaricatrice nel gas luce si conserva per un certo tempo, sebbene vada scemando col crescere della lunghezza dei tubi,

sia pel crescere del tempo impiegato a percorrerli, sia pel lento decrescere della velocità del flusso.

Prima di terminare questo scritto devo aggiungere poche parole intorno al fatto indicato al principio del § II, relativo alle piccole differenze di rapidità delle scariche per la diversa natura dell'elettricità, e della polarità dell'induttore. Questo fenomeno fu a lungo studiato da me, con l'impartire cariche di diversa natura all'elettroscopio, con l'invertire la polarità del rocchetto operante e con lo sperimentare su differenti gas attivati nel tubo a scintilla. Da tutti questi studi mi risultò, che con l'ossigeno ed il gas luce:

La carica dell'elettroscopio si disperde più presto se è omologa a quella dell'elettrodo del tubo che è più vicino all'elettroscopio; se è contrario si disperde un po' più lentamente.

Sperimentando invece con una corrente di idrogeno i risultati non furono costanti. La scarica dell'elettroscopio, omologa a quella dell'elettrodo vicino, alcune volte si disperse più, altre volte meno rapidamente di quella contraria. Per questa variabilità del fenomeno non ho potuto stabilirne la vera cagione. Non pertanto sospetto che esso sia un fatto di pura e semplice influenza, che si trasmette forse attraverso il foro della gabbia pel quale passa il cannello di vetro. Ed infatti ho potuto osservare in alcuni casi, che adoperando tubi di vetro o di gomma, specie se grossi, per condurre attraverso la gabbia il gas all'elettroscopio, questo mostrava delle lievi oscillazioni al battere dello interruttore. Oscillazioni che sparivano del tutto quando invece del tubo coibente se ne usava uno metallico, unito alla gabbia ed al suolo. Di questa osservazione terrò conto in una prossima serie di indagini per ben chiarire il fenomeno in discorso. In ogni caso faccio notare che tutte le esperienze riportate sono eseguite in condizioni del tutto identiche, e quindi i risultati relativi delle misure sono perfettamente comparabili e sicuri.

Riassunto. — I raggi X attraversando i gas vi destano la proprietà scaricatrice, ossia la virtù di scaricare i conduttori elettrizzati. Tale proprietà non è del tutto fugace, e persiste un certo tempo nei gas nei quali è stata indotta. Così, eccitato un gas in un vaso metallico, e spinto poscia per una canna di vetro o di piombo di 10 o più metri di lunghezza, esso manifesta sempre, sebbene diminuita, la sua proprietà scaricatrice. Tale virtù cresce, dentro certi limiti, con la velocità della corrente di gas.

Le scintille elettriche indotte rinforzate da un condensatore, risvegliano nei gas la virtù scaricatrice.

L'efficacia delle scintille indotte rinforzate cresce poco o punto con la loro lunghezza, e sembra indipendente dalla ampiezza del condensatore, nel limite delle mie esperienze.

Le scintille indotte non rinforzate dai condensatori risvegliano, del pari, nei gas la virtù scaricatrice.

La loro efficacia cresce, dentro certi limiti, quasi come la loro lunghezza, indi decresce fino a zero.

Le scintille brevi non rinforzate hanno una efficacia molto minore delle rinforzate; ma se lunghe abbastanza possono avere una efficacia eguale, od anche superiore alle rinforzate (esperienze fatte sull'idrogeno solo).

La proprietà scaricatrice eccitata in un gas da due serie di scintille, in due tubi distinti, non si sommano; ed il gas opera come se fosse stato attivato da una sola serie di scintille.

L'attività d'una scintilla rinforzata non varia, quando nel circuito dell'induttore che la genera se ne produce una seconda, lunga o breve. Detta attività, però, scema rapidamente aumentando la resistenza del circuito indotto aggiungendovi una colonna di soluzione di solfato di rame.

Il diametro della scintilla di un condensatore, non si modifica se nel circuito si produce o no una seconda scintilla; ma il diametro scema rapidamente se nel circuito s'interpone una resistenza, p. e. una soluzione di solfato di rame.

Finalmente la proprietà scaricatrice indotta dalle scintille nei gas, vi si riscontra anche quando questi abbiano percorso delle canne di vari metri di lunghezza, ma scema con questa.

Fisica. — *Ricerche sull'inclinazione magnetica all'epoca etrusca.* Nota del dott. G. FOLGHERAITER, presentata dal Socio BLASERNA.

Lo studio sulla distribuzione del magnetismo indotto in oggetti d'argilla di varie forme e dimensioni, e cotti in diverse orientazioni rispetto alla direzione del campo magnetico terrestre (¹), ci ha dato degli utili ammaestramenti, sia per potere discernere quando durante il processo di magnetizzazione non sono intervenute delle cause, che hanno prodotto delle irregolarità nella distribuzione del magnetismo, sia per stabilire entro quali limiti si possa conoscere la direzione della forza magnetizzante dall'orientazione del magnetismo indotto. Come applicazione di questo studio espongo ora i risultati delle ricerche sull'inclinazione magnetica all'epoca, in cui furono fabbricati i vasi fittili etruschi pervenuti fino a noi.

La condizione *sine qua non* necessaria perchè le mie ricerche abbiano significato, è che sia nota con sicurezza la disposizione degli oggetti antichi durante la loro cottura: ora per quanto sembri difficile in generale di dare

(¹) Vedi questi Rendiconti vol. V, 2° sem., 1896, pag. 127, 199 e 242.

su questo proposito un giudizio, pure esistono alcune determinate forme, per le quali concorrono tante condizioni favorevoli, perchè siano state collocate entro la fornace in una determinata orientazione, che non è nè ragionevole nè possibile ammetterne una diversa.

Per le mie ricerche ho scelto oggetti simmetrici attorno ad un asse, che certamente furono collocati nella fornace in posizione verticale: gli *oinochoai*, la cui forma tipica è di vaso sferoidale a collo lungo terminante a becco molto rialzato, con manico attaccato dal sommo del collo al ventre e diametralmente opposto alla parte estrema del becco (fig. 1), oppure che hanno il manico molto elevato al disopra della bocca, o che portano dei fregi alla periferia della medesima, non possono essere stati cotti che tenuti col loro asse geometrico verticale. E così dicasi pure delle situle fittili *ciste*, costituite da grandi tazze cilindriche o coniche con manico ad arco (fig. 2), che congiunge gli estremi di un diametro della bocca.

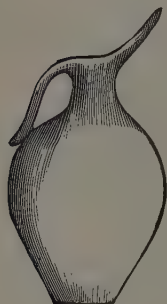


FIG. 1.

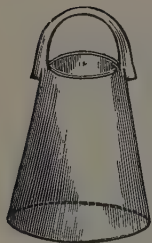


FIG. 2.

Che oggetti provveduti di larga base si facciano poggiare con essa o sul fondo della fornace o sopra altri oggetti simili, è la cosa più semplice e più naturale; ma se si vuole discutere se sia stato possibile di dare loro altra posizione, apparisce chiaro, che non sono stati certamente tenuti in posizione rovesciata, cioè colla bocca in basso e la base in alto, per la loro forma stessa: i vasai antichi avrebbero dovuto appositamente inventare un meccanismo speciale per tenerli in posizione così strana. Così non è neppure lontanamente probabile, che i vasi siano stati collocati nella fornace poggiati sopra un fianco in modo, che il loro asse fosse a press'a poco orizzontale: in primo luogo in tale posizione l'equilibrio sarebbe stato assai instabile, e si sa che è assolutamente necessario, che durante la cottura gli oggetti rimangano fermi, specialmente se forniti di ornamenti e fregi, perchè nel caso contrario questi verrebbero facilmente rovinati per gli spostamenti ed attriti dovuti alla diminuzione di volume dell'argilla all'elevarsi della temperatura; ed in secondo luogo gli oggetti avrebbero potuto subire una qualche deformazione. Ma tale posizione poi non sarebbe stata neppure conveniente sia sotto il punto di vista dell'economia dello spazio, sia perchè colla massima facilità i vasi si sarebbero spezzati per la irregolare distribuzione del calore attorno di essi; ed io che ho cotto di già parecchie decine di oggetti, ho per esperienza provato quanto facilmente questi si rompano, se non è uniforme e regolare il loro riscaldamento. Non vi può quindi essere alcun dubbio, che gli *oinochoai* e le *ciste* non siano state cotte col loro asse a press'a poco verticale e colla loro base in basso.

Per le stesse considerazioni e ragioni, che ora ho esposte, anche oggetti di altre forme devono essere stati posti nella fornace col loro asse verticale: così le *urne cinerarie* cilindriche, coniche o sferoidali, ed i *sostegni dei crateri*, ὀλμοί, (fig. 3) costituiti da doppi con tronchi riuniti per le loro basi minori talvolta direttamente, talvolta per mezzo di una o più sfere, cave di argilla; ma gli oggetti di queste forme possono essere stati collocati indifferentemente o colla bocca o colla base in basso.



FIG. 3. Solo come eccezione alla regola si potrebbe ammettere, che qualcuno degli oggetti d'una delle forme sopra descritte sia stato collocato coll'asse più o meno inclinato negli interstizî tra altri oggetti per completare superiormente il riempimento della fornace; come pure è possibile, che nell'interno di vasi grandi siano stati collocati oggetti di piccola mole. Ma perchè non possa sorgere alcun dubbio, se i vasi da me esaminati siano stati posti in queste eccezionali posizioni, ho sempre lasciato da parte gli oggetti piccoli e quelli, che per la loro forma non si fossero prestati per la sovrapposizione degli uni agli altri.

Gli oggetti esaminati finora da me appartengono ai Musei di Villa Giulia in Roma e del Conte Senatore E. Faina in Orvieto (¹). Nel primo sono raccolti gli oggetti trovati nelle necropoli di Falerii e di Narce: ma quando ottenni, nel marzo 1895, il permesso di fare sopra di essi degli studi, non era punto mia intenzione di stabilire, quale fosse stata l'inclinazione magnetica all'epoca della loro fabbricazione, ma solo di vedere se la forza coercitiva dell'argilla cotta avesse resistito da allora fino al presente all'azione continua del magnetismo terrestre. Non feci allora questione sulla posizione data a tali oggetti entro la fornace, ma sulla posizione da essi conservata senza esserne mai smossi per 25 o più secoli entro le tombe, e quindi esaminai oggetti di qualsiasi forma purchè di tombe vergini. Mi meravigliai nel trovare che molti vasi, i quali per la loro forma dovevano essere stati cotti in posizione verticale, non avevano una polarità nord alla periferia della loro base, ma il magnetismo libero variava attorno di essa da un massimo nord ad un massimo sud prevalendo, ma di poco, ora l'una ora l'altra polarità, come se la direzione del campo magnetico terrestre fosse stata a press' a poco orizzontale. Fu allora, che mi venne l'idea di determinare, se era possibile coll' aiuto di quei vasi, l'inclinazione magnetica all'epoca etrusca, e solo dopo avere constatato che l'orientazione, che ora noi riscontriamo negli oggetti antichi, è quella in essi indotta dal magnetismo terrestre durante la

(¹) Devo ringraziare vivamente il Conte Senatore Faina della grande cortesia ed illimitata fiducia dimostratami, nel mettere a mia disposizione tutto il suo ricchissimo Museo etrusco, e dei consigli ed aiuti datimi in varie questioni archeologiche.

loro cottura, mi occupai unicamente di quei vasi, per i quali si poteva essere certi, che erano stati posti nel forno col loro asse verticale.

Così pure quando incominciai le mie ricerche non m'immaginavo, che talvolta potessero esistere delle anomalie nella distribuzione del magnetismo libero e che fossero insufficienti le misure fatte sopra la sola base per dedurre l'inclinazione dell'asse magnetico; in sulle prime non pensai quindi di determinare la distribuzione del magnetismo attorno al ventre di quei vasi, che avevano la bocca provveduta di ornamenti, appendici ecc., e per questo motivo parte del prezioso materiale raccolto in quel museo mi può servire unicamente per dare un'idea della polarità prevalente alla base, e devo sospendere la pubblicazione dei risultati di misure fatte su una bella collezione di vasi attribuiti al III secolo a. C., scavati a Todi ed a Falerii, fino a che non potrò riavere il permesso di ripetere le misure.

Allorchè invece nel dicembre 95 mi recai in Orvieto, e potei esaminare a mio bell'agio gli oggetti fittili del Museo etrusco del Conte Faina, aveva di già qualche idea più chiara del pericolo, a cui si andava incontro nel fidarsi di misure fatte su di una base sola, e misurai quindi la distribuzione del magnetismo libero attorno al ventre in tutti quelli oggetti, nei quali non era possibile fare tale misura attorno alla bocca. Ma qui l'età dei vari oggetti non è determinata entro limiti sufficientemente ristretti, perchè essi non furono classificati tomba per tomba, ma raggruppati secondo la forma, e non è più possibile ora controllare l'età di un vaso di epoca incerta per mezzo di quella di altri vasi rinvenuti nella stessa tomba e di epoca più certa.

Vengo ora ad esporre i risultati delle mie misure: ho creduto opportuno riunire assieme gli oggetti di eguale forma, della stessa provenienza, e quando mi fu possibile, della stessa epoca; si vedono così subito le divergenze, che esistono tra i vari valori dell'inclinazione dell'asse magnetico, e si può giudicare della fiducia, che meritano le conclusioni sul valore dell'inclinazione del campo magnetico terrestre in quell'epoca.

Nella tabella I sono esposti i risultati avuti dall'esame di sette, *ῥῆμοι*, che si trovano nel Museo di Villa Giulia ⁽¹⁾; nelle diverse colonne sono notati: la necropoli di provenienza, il numero col quale è segnata la tomba, dove i vari oggetti sono stati trovati, l'epoca alla quale questi sono attribuiti, le loro dimensioni, e l'inclinazione del loro asse magnetico dedotto dalle misure. Tutti questi oggetti sono di fabbrica locale.

(1) Ve n'era ancora un altro appartenente alla tomba 18 di Narce; ma questo non venne esaminato perchè spezzato a metà e rimesso assieme con gomma.

TABELLA I.

Provenienza	Tomba	Epoca	Altezza	Diametro medio delle basi	Apertura angolare media	Inclinazione dell'asse magnetico
Falerii	25	8° sec. a. C.	mm. 272	mm. 153,5	43° 14'	12° 54'
"	26	7°-8° " "	" 196	" 132,5	45 24	7 22
Narce	18	8° " "	" 157	" 143,0	52 50	19 2
"	24	8° " "	" 182	" 114,5	33 3	24 8
"	32	8° " "	" 232	" 180,0	54 13	25 37
"	28	7° " "	" 255	" 149,5	44 11	2 29
"	33	7° " "	" 196	" 140,5	51 15	18 26

Si scorge, che tutti i valori dell'inclinazione dell'asse magnetico sono compresi tra un massimo di 25° 37' ed un minimo di 2° 29'. Non può cadere alcun dubbio sul fatto, che l'inclinazione del campo magnetico terrestre all'epoca e nel luogo della fabbricazione di questi vasi era molto piccola, ma rimane il dubbio, se anche allora come al presente nelle nostre regioni l'ago d'inclinazione era rivolto col polo nord in basso od al contrario.

Siccome non è possibile stabilire, quale delle due basi degli oggetti esaminati sia stata collocata in basso, così dai risultati ora esposti non si può sapere nulla; per decidere la questione ho studiato la distribuzione del magnetismo in altri oggetti o trovati nelle stesse tombe o attribuiti alla stessa epoca, ma sempre di fabbrica locale, i quali per la loro forma non lasciano alcun dubbio circa la loro disposizione entro la fornace: nelle quattro ciste esistenti nel Museo di Villa Giulia ho trovato, che alla periferia della base prevale la polarità sud, e che alla sommità del manico vi è la polarità nord. Anche negli oinochoai della stessa epoca ⁽¹⁾ da me esaminati ho trovato (fatta una sola eccezione), che alla base prevale la polarità sud, e che all'estremo superiore vi è la polarità nord: perciò dalle mie misure risulterebbe, che *nel luogo ed all'epoca della cottura di quei vasi un ago d'inclinazione avrebbe rivolto verso il basso non il polo nord, come al presente, ma il polo sud* ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Gli oinochoai esistenti nel Museo di Villa Giulia, di fabbrica locale ed attribuiti all'8° od al 7° secolo a. C., appartengono alle tombe 26, 31, 38 e 40 di Falerii ed alle tombe 61 e 62 di Narce. Fra questi unicamente l'oinochoe della tomba 31 di Falerii ha alla base una polarità nord un po' prevalente su quella sud, tutti gli altri trovansi nella condizione inversa. Le quattro ciste attribuite all'8° secolo a. C. e forse anteriori appartengono alle tombe 35, 37 e 39 di Falerii ed alla tomba 47 di Narce; la prima è un po' storta ed alla base ha unicamente la polarità sud.

⁽²⁾ Si potrebbe interpretare la prevalenza del magnetismo sud alla base dei vasi etruschi, o supponendo, che l'equatore magnetico sia stato tanto spostato da passare al nord dell'Etruria, o ammettendo che in quell'epoca i due emisferi boreale ed australe avessero avuto polarità magnetica, opposta all'attuale, ed a questa poi si sarebbe giunti

Se si vuole ammettere cogli archeologi, che gli olmoi di Villa Giulia siano stati fabbricati a press' a poco alla stessa epoca, e che quindi sia rimasta pressochè costante la direzione del campo magnetico terrestre, che li ha magnetizzati, le differenze tra i varî valori dell' inclinazione dell' asse magnetico, che ammontano perfino a 23° , sarebbero dovute al modo di dedurre questi valori dalle misure, agli errori inerenti alle misure stesse ed alla posizione degli oggetti ⁽¹⁾, durante la loro cottura. Si potrebbe trovare la media dei valori per eliminare almeno in parte gli errori dovuti alle cause accennate, e da essa dedurre il corrispondente valore dell' inclinazione magnetica in quell' epoca ⁽²⁾. Non ho creduto opportuno il farlo, perchè si verrebbe ad ammettere come cosa accertata, che durante la cottura si trovava in tutti i casi rivolta verso il basso quella base, che ora mostra la polarità sud più intensa di quella nord, mentre che per qualcuno degli oggetti potrebbe essere avvenuto proprio il contrario, e per questi si dovrebbe perciò considerare l' inclinazione del loro asse magnetico di segno contrario a quello degli altri. Innanzi a questa incertezza il calcolare una media sarebbe cosa fuori di luogo, e credo miglior partito concludere dalle mie misure unicamente, che l' inclinazione magnetica all' epoca e nel luogo di fabbricazione di quegli olmoi era assai piccola e coi poli rovesciati rispetto all' attuale.

Nel Museo etrusco del Conte Faina in Orvieto non ho trovato olmoi, ma una bellissima collezione di oinochoai di varie provenienze, olle cinerarie ecc.

Nella sala 5^a detta dei *buccheri* trovansi in gran copia degli oinochoai con patina nera ⁽³⁾: scelsi i più perfetti, provenienti dalla necropoli di Or-

ora per successiva variazione nella declinazione magnetica. Le nostre cognizioni non ci permettono di dare maggior peso all' una piuttosto che all' altra delle due ipotesi; però ho già l' idea di tentare, se sia possibile portare un po' di luce su questa questione con appropriate ricerche.

(1) Questa secondo me è la causa d' errore più grave: certo non si può aspettare che i vasi siano stati collocati sopra un piano perfettamente orizzontale.

(2) Per dedurre dall' inclinazione dell' asse magnetico negli oggetti l' inclinazione del campo magnetizzante si dovrebbero fare ai valori riportati nella tabella I delle correzioni in conformità a quanto è stato esposto nelle mie note già citate: bisognerebbe cioè calcolare l' inclinazione ridotta, poi sottrarre a questa la correzione per l' azione dei punti prossimi ai massimi e minimi, ed aggiungervi la correzione dipendente dall' apertura dei coni. Il modo migliore per avere l' inclinazione magnetica indipendentemente da ipotesi sulla distribuzione del magnetismo libero sarebbe quello di fabbricarsi un oggetto geometricamente identico a un vaso antico, e con successive cotture cercare l' angolo di inclinazione, che gli si deve dare per ottenere in esso una distribuzione del magnetismo indotto eguale a quella del vaso antico.

(3) È ora da tutti accertato, che la parola *bucchero* indica specialmente un vasellame a copertura nera proprio delle tombe etrusche. Non è qui il luogo di discutere la maniera per ottenere l' annerimento, ma ho intenzione di studiare questo argomento per vedere se le varie teorie ora combattute tra gli archeologi trovino o no un appoggio nei risultati dell' esperienza.

viato e di fabbrica locale. Essi hanno la bocca a tre pizzi, ed a destra e sinistra del manico si innalzano due orecchie. Non ho esaminato quindi la distribuzione del magnetismo alla bocca, ma alla base ed attorno al ventre. Nella tabella II sono raccolti i risultati avuti.

TABELLA II.

N. del Catalogo	Diametro della base	Diametro al ventre	Altezza	Inclinazione dell'asse magnetico
239	mm. 125	mm. 172	mm. 325	13° 59' sud
216	" 73	" 130	" 222	12° 52' "
240	" 103	" 175	" 320	10° 23' "
226	" 101	" 165	" 281	9° 0' "
232	" 95	" 149	" 300	6° 15' "
283	" 115	" 199	" 360	2° 13' "
231	" 96	" 164	" 350	2° 35' nord
214	" 71	" 115	" 210	3° 2' "
290	" 112	" 175	" 340	10° 36' "
225	" 85	" 115	" 168	11° 24' "
230	" 117	" 163	" 305	13° 37' "
229	" 96	" 157	" 320	15° 44' "

valore medio 0° 11' nord.

Nella tabella gli oggetti sono stati ordinati secondo il valore dell'inclinazione dell'asse magnetico incominciando da quelli, in cui alla base era più forte la polarità sud che quella nord (le parole sud e nord accanto all'angolo d'inclinazione indicano, che stando alla distribuzione del magnetismo in quell'oggetto, un ago d'inclinazione avrebbe dovuto rivolgere verso il basso rispettivamente o il polo sud od il nord) ⁽¹⁾: tra il primo oinochoe e l'ultimo si ha una differenza nell'orientazione del magnetismo in essi indotto di circa 30°. Alle cause più sopra enumerate, a cui si devono attribuire tali differenze, si deve qui aggiungere anche la variazione dell'inclinazione del campo magnetico terrestre, perchè si crede, che i buccieri etruschi, collocati nelle tombe come suppellettile funeraria, siano stati fabbricati sullo stesso tipo e cogli stessi fregi per un lungo periodo di tempo, per cui potrebbe darsi, che vasi perfettamente eguali appartengano ad epoche molto diverse. Se si vuole supporre, che la media delle inclinazioni dell'asse magnetico trovate corrisponda all'inclinazione magnetica all'età media della civiltà etrusca (forse al secolo VI a. C.) risulterebbe, che in quell'epoca la direzione del campo magnetico terrestre era a press' a poco orizzontale.

⁽¹⁾ Ho esaminato altri quattro oinochoai: i numeri 285 e 292 sono magnetizzati assai debolmente e le misure sono incerte; i numeri 284 e 291 hanno una distribuzione del magnetismo irregolare.

Nella sala 4^a del Museo Faina trovasi una serie di vasi policromi di stile orientale, fra i quali nove grandi boccali della stessa forma e di dimensioni poco diverse. Questi somigliano agli oinochoai; solo la bocca è circolare e porta elevate su di essa due orecchie, una a destra e l'altra a sinistra dell'ansa; due ne scartai perchè frantumati, e presi in esame gli altri sette. I risultati avuti sono riportati nella seguente tabella.

TABELLA III.

N. del Catalogo	Inclinazione dell'asse magnetico	Particolarità
125	8° 55' nord	Colorato, graffiti a disegni geometrici, linee curve fatte a mano.
127	7° 23' sud	idem.
123	10° 12' nord	Come i precedenti, ma con graffiti ad archi di cerchio fatti col compasso.
129	5° 36' "	idem.
131	12° 33' "	Come il precedente, di più, figure di quadrupedi alati.
135	7° 33' "	idem.
137	1° 50' "	idem, con figure di testa umana.

Sull'età e sulla provenienza degli oggetti segnati in questa tabella pare che si sappia poco. Il dott. D. Cardella nella descrizione del Museo Faina ⁽¹⁾ dice che « sono del VI secolo a. C. di stile orientale o, come lo chiama il Gerhard, tirreno-egizio ». Io non entro menomamente in questioni archeologiche, ma faccio osservare che anche da questa tabella appare, che l'inclinazione magnetica è stata molto piccola all'epoca e nel luogo di fabbricazione di questi vasi, vasi che sono stati trovati nelle stesse tombe dalle quali furono presi i bucheri. La media dei valori dell'inclinazione dell'asse magnetico indurrebbe a credere, che la direzione del campo che ha prodotto la magnetizzazione era poco diversa da 5° nord.

Dal complesso delle mie ricerche risulterebbe, che all'VIII secolo a. C. l'inclinazione magnetica nell'Italia media era assai piccola e coi poli rovesciati rispetto all'attuale, e che forse un paio di secoli più tardi si aggrava attorno al valore 0°. Naturalmente non voglio dare a questi risultati peso maggiore di quanto meritano: il compito propostomi era assai arduo per le grandi difficoltà che presentava sia per la scelta dei vasi, sia per il pericolo di possibili anomalie nella distribuzione del loro magnetismo, sia per l'incertezza circa all'epoca a cui appartengono ecc. sicchè devo considerare questo lavoro piuttosto come un primo tentativo che una vera misura, e mi riservo di continuare gli studi con maggiore cura e precauzione. Ma fin da ora mi pare di potere affermare con una certa sicurezza, che la strada da me indicata e seguita per scoprire il valore dell'inclinazione magnetica nei tempi antichi sia buona e debba condurre al fine proposto.

⁽¹⁾ *Museo etrusco Faina* ecc. Orvieto, tip. M. Marsili, 1888, p. 39.

Fisica. — *Indice di rifrazione dell'acqua per onde elettriche da 2 metri a 25 cm. di lunghezza.* Nota del prof. D. MAZZOTTO⁽¹⁾, presentata dal Corrisp. NACCARI.

1.° Preliminari e conclusioni. — In una precedente Memoria⁽²⁾ descrissi un mio metodo per determinare l'indice di rifrazione elettrico dei dielettrici, e lo applicai alla determinazione di esso per alcuni dielettrici solidi e liquidi dotati però di indice di rifrazione piuttosto basso, il massimo essendo stato quello di 2,015 presentato dallo solfo liquido.

Ora mi parve opportuno dimostrare l'applicabilità del metodo stesso a corpi presentanti un indice di rifrazione molto elevato, e mi accinsi per ciò alla determinazione dell'indice di rifrazione dell'acqua distillata, determinazione per la quale erano falliti i metodi del Waitz⁽³⁾ e di Arons e Rubens⁽⁴⁾ e che poi riuscì al Cohn⁽⁵⁾ e ad altri autori⁽⁶⁾ (7) (8) (9) (10) (11), con metodi che, oltre all'esigere apparecchi più delicati e procedimenti sperimentali più complicati del mio, non si prestano che pei liquidi, mentre il mio metodo è applicabile indifferentemente ai liquidi ed ai solidi.

Il metodo si mostrò applicabile anche al detto caso, ma avendo voluto applicarlo ad onde nell'acqua assai corte, per le quali l'esploratore da me usato non era abbastanza sensibile, giunsi a perfezionarlo sopprimendo l'uso dell'esploratore in seno al dielettrico.

Riconobbi così che, per onde nell'acqua da 2 m. a 25 cm. di lunghezza, l'indice si mantiene costante ed uguale a 9,00 a 19°, il qual valore concorda col teorico (8,95) rappresentante la radice quadrata della corrispondente costante dielettrica.

2.° Descrizione del metodo. — Col metodo modificato si procede così: collocato il dielettrico nella cassetta metallica attraversata dai fili dell'apparato di Lecher, applicati i due ponti fissi, il I° all'entrata, il II°

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Fisica della R. Università di Sassari.

(2) Mazzotto, Nuovo Cimento, ser. 4^a, vol. II, pag. 296. 1895.

(3) Waitz, Wied. Annalen, vol. XLI, pag. 435. 1890.

(4) Arons e Rubens, Wied. Ann., vol. XLIV, pag. 206. 1891.

(5) Cohn, Wied. Ann., vol. XLV, pag. 370. 1892.

(6) Ellinger, Wied. Ann., vol. XLVI, pag. 513. 1892.

(7) Yule, Wied. Ann., vol. L, pag. 742. 1893.

(8) Drude, Wied. Ann., vol. LV, pag. 633. 1895.

(9) Cohn und Zeemann, Wied. Ann., vol. LVII, pag. 15. 1896.

(10) Cole, Wied. Ann., LVII, pag. 290. 1896.

(11) Drude, Wied. Ann., vol. LVIII, pag. 1. 1896.

all'uscita dei fili dalla cassetta ed eccitato l'apparecchio, si sposta, col mezzo d'una fune continua, il III° ponte lungo i fili uscenti dal dielettrico per vedere se l'esploratore, collocato fra il II° ed il III° ponte dia indizio di risonanza; non avendone, si applicano ai fili paralleli al di qua del I° ponte delle piccole appendici verticali, con che si viene ad allungare l'onda eccitatrice⁽¹⁾, e si ritenta la prova; si procede così allungando successivamente le appendici finchè, con una certa lunghezza di esse, si scorgono all'esploratore delle deboli scintille le quali, con ulteriori allungamenti delle appendici, si fanno più intense, raggiungono un massimo, scemano e scompajono. Le condizioni che danno questo massimo sono quelle che corrispondono alla risonanza più perfetta della semionda eccitatrice, con quella nel dielettrico e la successiva nell'aria, e se ne deducono, fatte le debite correzioni, le lunghezze corrispondenti delle onde nell'aria e nel dielettrico ed il loro rapporto, n .

Il metodo così modificato, mentre conserva i vantaggi del metodo primitivo, di aver cioè il dielettrico limitato da due punti nodali, ciò che evita le complicazioni derivanti dalle riflessioni dell'onda all'entrata ed all'uscita dal dielettrico, e di non aver ponti scorrevoli nell'interno di questo, ciò che lo rende adatto indifferentemente ai liquidi ed ai solidi e toglie il pericolo di contatti imperfetti, presenta come nuovi vantaggi: quello della mancanza di esploratore nel tratto di fili attraversanti il dielettrico, il che semplifica, specialmente coi solidi, la disposizione sperimentale ed evita le correzioni necessarie per la presenza dell'esploratore stesso, e quello di una più precisa determinazione delle condizioni di risonanza.

Infatti nel metodo precedente si metteva prima in accordo la I^a semionda (quella dell'eccitatore) colla II^a (quella nel dielettrico) e poi la III^a (nell'aria) con quest'ultima. Nel nuovo metodo, usandosi solo l'esploratore collocato nella III^a semionda, esso non dà indizi di risonanza finchè la I^a e la II^a semionda non sono in risonanza quasi perfetta, e quando ne dà, essendo la III^a semionda *forzata* a vibrare all'unisono piuttosto colla II^a che colla I^a, le modificazioni alla I^a semionda, hanno bensì molta influenza sulla intensità della risonanza osservata lungo la III^a, poca invece sulla sua lunghezza d'onda, la quale rimane così determinata assai nettamente.

3.° Dettagli nell'applicazione del metodo. — Prima di applicare il metodo è utile determinare sperimentalmente quali sono le lunghezze d'onda, primaria e secondaria⁽²⁾ che si possono ottenere dall'apparato usato, per le singole posizioni del I° ponte e le modificazioni che esse possono subire per l'applicazione delle appendici. Così, se si avrà conoscenza approssimativa dell'indice di rifrazione cercato, si potrà determinare approssimati-

(1) Mazzotto, *Sull'effetto di appendici verticali applicate ai fili secondari dell'apparato di Lecher*. Nuovo Cimento, s. 4^a, vol. III, pag. 74. 1896.

(2) Cfr. a pag. 5 la mia Memoria sopra citata.

vamente la posizione da darsi al I° ponte ed alla cassetta per aver la risonanza. Se in tal posizione non se ne avesse ancora indizio, si toglierà il II° ponte e si cercherà la risonanza spostando il III° ponte; se il III° ponte cadrà allora ad una distanza dalla cassetta minore della lunghezza d'una semionda nell'aria, l'onda eccitatrice dovrà essere allungata, nel caso contrario accorciata; si è così presto guidati alle condizioni che danno risonanza percettibile anche col II° ponte al suo posto, la quale si rende poi perfetta coll'applicazione delle appendici.

4.° Apparato. — L'apparato è quello stesso descritto a pag. 301 della mia precedente nota (Nuovo Cimento, 1895) e nelle tabelle III, V e VI dell'altra mia nota (Nuovo Cimento, 1896) sono registrate le lunghezze d'onda, primarie e secondarie date dall'apparato stesso nelle varie posizioni del I° nodo e le modificazioni in esse prodotte dall'applicazione delle appendici. Solo ho da aggiungere che, stante la maggior precisione consentita dal metodo modificato, le variazioni dell'onda eccitatrice si effettuarono variando le lunghezze delle appendici di 5 in 5 centimetri anzichè di 10 in 10.

5.° Correzioni alle osservazioni. — La correzione da applicarsi alla III^a semionda (nell'aria) in causa dell'esploratore in essa contenuto e dei ponti che la limitano, si può determinare facilmente, poichè l'onda corretta è data dallo spostamento che bisogna dare al III° ponte, dopo ottenuta la risonanza, per aggiungere una IV^a semionda risonante colle prime tre. La correzione così determinata era in media di 14,8 cm.; per ogni osservazione si poteva così avere due valori della semionda nell'aria, dei quali si prendeva la media: l'uno ottenuto direttamente dalla IV^a semionda, l'altro dalla III^a corretta per mezzo del valore suddetto.

Molto più importante nel nostro caso e difficile a determinare è la correzione pei ponti che limitano il dielettrico in esame; credetti perciò indispensabile non risparmiare cure perchè essa riuscisse quanto più possibile sicura ed esatta.

Considerato che tale correzione assume un'importanza tanto maggiore, quanto più è corta la semionda limitata dal dielettrico, e quanto più lunghi sono i ponti (uguali alla distanza dei fili secondari) determinai quella correzione usando l'onda più corta colla quale intendeva sperimentare (25 cm. circa nell'acqua) e dando ai fili secondari, oltrechè la consueta distanza di 6 cm., anche una distanza doppia.

Presa a tale scopo una cassetta di zinco di circa 12,5 cm. di lunghezza, e riempitala d'acqua distillata, determinai colla massima cura, usando il metodo descritto al § 2, la lunghezza della semionda nell'aria che era in risonanza con quella contenuta nell'acqua. Ripetei una seconda volta la determinazione stessa con altra cassetta di lunghezza circa doppia della precedente, ma operando in modo che nell'acqua fossero contenute non più una ma due semionde, ed una terza volta con cassetta di lunghezza circa tripla in modo che contenesse tre

semionde. Colla cassetta di 12,5 cm., che era più larga delle altre, eseguii poi una quarta determinazione tenendo i fili secondari alla distanza di 12 cm.

Le lunghezze $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ delle semionde che producevano rispettivamente la risonanza nelle suddette quattro esperienze, stante le dimensioni scelte per le cassette, poco differivano l'una dall'altra, e col mezzo di esse determinai la correzione coi seguenti due metodi:

I° metodo. — Si fonda sul principio che, trattandosi di onde aventi pressochè uguali lunghezze, l'indice di rifrazione, n , cioè il rapporto fra l'onda nell'aria e l'onda nel dielettrico, correte, deve essere costante.

Indicando quindi rispettivamente con l_1, l_2, l_3, l_4 le lunghezze delle cassette nelle quattro esperienze, con x la correzione pei ponti di lunghezza di 6 cm. delle tre prime esperienze e quindi con $2x$ quella pei ponti di 12 cm. della quarta e rammentando che nelle cassette l_1 ed l_4 è contenuta una sola semionda, nella cassetta l_2 ne sono contenute due e nella l_3 tre, si hanno le equazioni:

$$n = \frac{\lambda_1}{l_1 + x} = \frac{\lambda_2}{(l_2 + x)|2} = \frac{\lambda_3}{(l_3 + x)|3} = \frac{\lambda_4}{l_4 + 2x}$$

le quali accoppiate danno tre valori di x .

II° metodo. — Si fonda sul principio generalmente adottato per ottenere la correzione pei ponti che cioè, ottenuta che si abbia la risonanza in un tratto di dielettrico limitato da due ponti, la semionda corretta è data dallo spostamento che si deve dare all'ultimo ponte per aggiungere al sistema una nuova semionda in risonanza colle precedenti. Questo principio che si suole applicare agli esperimenti fatti con ponti scorrevoli nell'interno dei dielettrici, può applicarsi anche alle mie esperienze fatte con ponti fissi, ed ecco come:

Ammessa intanto, per piccole differenze, la proporzionalità fra le lunghezze delle cassette e le rispettive lunghezze d'onda, è facile calcolare le lunghezze ridotte l'_1, l'_2, l'_3, l'_4 che dovrebbero avere le singole cassette, perchè le rispettive lunghezze delle semionde $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$, già fra loro poco differenti, assumessero un valore comune λ_0 uguale alla loro media.

Ora, l'esperienza fatta colla cassetta l'_2 , si può considerare equivalente a quella fatta colla cassetta l'_1 , ma col II° ponte tanto spostato da comprendere nella cassetta una semionda di più, ed altrettanto può dirsi delle esperienze fatte colla cassetta l'_3 rispetto a quella fatta colla cassetta l'_2 , quindi le differenze

$$l'_2 - l'_1 \quad \text{ed} \quad l'_3 - l'_2$$

o meglio la loro media

$$(l'_3 - l'_1)|2 = l$$

rappresenteranno le semionde nell'acqua, correte, corrispondenti alla semionda λ_0 nell'aria.

Le correzioni x_1, x_2, x_3, x_4 pei ponti applicati alle rispettive cassette si avranno quindi, l'una indipendentemente dall'altra, sottraendo la lunghezza di ogni singola cassetta dal prodotto della semionda corretta pel numero indicante quante di esse sono contenute nella cassetta stessa, cioè delle espressioni:

$$l - l'_1 = x_1 \quad 2l - l'_2 = x_2 \quad 3l - l'_3 = x_3 \quad l - l'_4 = x_4$$

Nella seguente tabella sono registrati i risultati delle osservazioni dirette, eseguite per determinare la correzione x . Le esperienze furono eseguite una volta coi ponti aderenti alla superficie esterna delle cassette, ed un'altra coi ponti aderenti alla superficie interna, per poter riconoscere se l'interposizione della parete delle cassette eserciti influenza sensibile sulla correzione. Nelle singole caselle il valore superiore si riferisce alle esperienze eseguite coi ponti all'esterno, l'inferiore a quelle eseguite coi ponti all'interno.

Cassette	l_1	l_2	l_3	l_4
Lunghezza delle cassette	12,75	25,0	40,0	12,75
Lunghezza dei ponti	6	6	6	12
Numero delle semionde nella cassetta	1	2	3	1
Distanza dei ponti limitanti il dielettrico {	esterni .	12,9	25,3	40,5
	interni .	12,7	24,8	40,0
Lunghezza delle semionde, corrette, nell'aria.	134,5	122,5	127,4	158,7
	133,3	119,9	128,0	—
Lunghezza delle semionde, non corrette, nell'acqua.	12,9	12,6	13,5	12,9
	12,7	12,4	13,3	12,7

Seguono ora i valori della correzione x calcolata col 1° metodo dalle esperienze suddette prendendo a confronto le esperienze della colonna l_3

Cassette . . .	l_1	l_2	l_3	l_4
Valori di x . .	2,09	1,82	—	2,47
	2,19	1,64	—	—

da cui risulta per x il valore medio $x = 2,04$ cm.

Applicando il II° metodo, essendo $\lambda_0 = 132,04$ il valore medio dei valori

delle semionde $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$, nell'aria, si calcolarono le seguenti lunghezze ridotte dalle cassette

	l'_1	l'_2	l'_3	l'_4		l	Medio
Lunghezze ridotte delle cassette	12,6	27,3	41,9	10,7	da cui si calcola	14,6	14,5
	12,5	27,3	41,3	—		14,4	

e finalmente le correzioni

	x_1	x_2	x_3	x_4
Correzioni . .	2,0	2,0	2,0	3,9
	1,9	1,5	1,9	—

Da qui si vede che le correzioni x_1, x_2, x_3 , pei ponti di 6 cm., riuscirono sensibilmente uguali fra loro e quella x_4 pel ponte di 12 cm. sensibilmente doppia di esse, come fu ammesso a base del calcolo col I° metodo. Dagli ultimi valori si ha in media, pel ponte di 6 cm., la correzione $x = 1,90$ e come media generale fra questa e quella ottenuta col primo metodo $x = 2,0$ che è il valore definitivamente adottato.

6.° Indice di rifrazione dell'acqua. — Le esperienze definitive per determinare l'indice di rifrazione dell'acqua distillata le eseguii, oltre che colle tre cassette di zinco finora adoperate, con altre tre che avevano le lunghezze di 60, 80, 100 cm. circa, e la larghezza di 8 cm. I fili paralleli scorrevano a 2 cm., dal fondo delle cassette penetrandovi attraverso a turaccioli di gomma tagliati rasente alla loro superficie esterna, ridosso alla quale erano applicati i ponti, isolati dalla superficie stessa da un sottile strato di paraffina ad essa applicato.

L'acqua ricopriva i fili per uno strato di 3 cm.; con esperienze preliminari, fatte con cassette di sezione maggiore delle precedenti e riempite a differenti livelli, constatai che la massa d'acqua all'infuori dei limiti adottati non avea sensibile influenza sul risultato. Constatai pure essere indifferente usare la cassetta aperta o con coperchio metallico.

Nella seguente tabella, che si esplica da sè, sono indicate le condizioni in cui si dovette usare nei singoli casi l'apparato vibrante per ottenere la risonanza, le lunghezze d'onda corrispondenti nell'aria e nell'acqua, il loro rapporto n , nonchè la temperatura dell'acqua.

Le esperienze 1, 2, 3 sono quelle stesse che servirono a determinare le correzioni dei ponti.

Le posizioni del ponte e delle appendici sono riferite alla scala, divisa

in centimetri, parallela ai fili secondari ed avente lo zero a 15 cm. dal centro delle lamine secondarie.

N. d'ordine delle esperienze .	1	2	3	4	5	6	7	8
Lunghezza delle cassette . .	12,9	25,3	40,5	25,2	40,2	59,5	78,2	100,0
N. delle semionde contenute nelle cassette	1	2	3	1	1	1	1	1
Vibrazione usata	Second.	Second.	Second.	Second.	Second.	Prim.	Prim.	Prim.
Posizione del 1° ponte . .	69,9	70,0	69,6	219,6	241,4	20,0	47,9	102,5
Appendici usate {	lunghezza .	20	10	15	5	100	0	100
	posizione .	0	0	0	100	100	0	0
Lunghezza, corretta, della co- lonna d'acqua	14,9	27,3	42,5	27,2	42,2	61,5	80,2	102,0
Semionda, corretta, nell'acqua .	14,9	13,65	14,17	27,2	42,2	61,5	80,2	102,0
Semionda, corretta, nell'aria .	134,5	122,5	127,4	246,4	378,4	553,1	715,8	924,9
n = rapporto delle semionde .	9,03	8,99	8,99	9,05	8,97	8,99	8,93	9,06
Temperatura	18°,8	19°,0	17°,9	19°,0	19°,2	19°,3	19°,0	19°,0

I valori di n così ottenuti sono fra loro concordanti quanto può attendersi da esperienze di tal natura, e non accennano a variazioni sistematiche entro i limiti di variazione di circa 1 : 8 cui andò soggetta la lunghezza d'onda. Si può quindi, facendo la media dei valori sopra trovati per n , ritenere che: *per onde elettriche nell'acqua comprese fra 26 cm. e 204 cm. l'indice di rifrazione si mantiene costante ed uguale a 9,00 alla temperatura di 19°; questo valore concorda col teorico $\sqrt{K} = 8,95$ dedotto, per la stessa temperatura, dalla costante dielettrica K ⁽¹⁾.*

Riassumo nel seguente specchio, in ordine cronologico, i valori fin qui trovati per l'indice di rifrazione elettrico dell'acqua, con indicazione: delle lunghezze d'onda con le quali furono determinati, del metodo seguito e della temperatura delle esperienze. Nei casi in cui questa era nota ridussi i valori di n alla temperatura di 19° secondo la formula di Heerwagen (l. c.)

$$n_t = n_{17} - (0,02) (t - 17)$$

(1) Heerwagen, Wied. Ann., vol. XLIX, pag. 279. 1893.

Autori	Anno	Metodo	Lunghezza d'onda nell'acqua in centimetri	Frequenza in milioni per sec.	Temperatura T°	Indice di rifrazione n	
						a T°	a 19°
Cohn (l. c. 4).	1892	Apparato Lecher .	68,2	51	17°,0	8,57	8,53
Ellinger (l. c. 5).	1892	Deviazione prisma .	108	—	?	9	—
Yule (l. c. 6)	1893	Interferenze . . .	—	33	(?)	8,33	—
Drude (l. c. 7)	1895	Apparato Blondlot.	60	57	(?)	8,7	—
Cohn e Zeemann (l. c. 8).	1896	Apparato Lecher .	34,8-127,8	97-26	17°,0	8,91	8,87
Cole (l. c. 9).	1896	"	34,8	97	19°,0	8,95	8,95
"	"	Leggi Fresnel sulla riflessione	0,55	6200	(?)	8,8	—
Drude (l. c. 10).	1896	Apparato Blondlot.	8,2	410	17°,0	8,92	8,88
"	"	"	20,0	167	17°,0	8,96	8,92
Mazzotto . . .	1896	Apparato Lecher .	26-204	128-16	19°,0	9,00	9,00

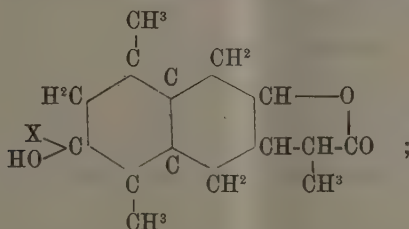
Si vede che il valore da me ottenuto concorda con quelli ottenuti dagli altri autori coi metodi più attendibili. Le lunghezze d'onda da me usate hanno un limite superiore più alto di quelle usate dagli altri autori e sarebbe stato facile innalzarlo ancora facendo uso di cassette più lunghe, ma ciò non avrebbe presentato interesse. Infatti, secondo la teoria della dispersione, la costanza del valore di n per le lunghezze d'onda comprese entro i limiti delle esperienze sopra riferite, indicherebbe che la frequenza di dette vibrazioni ha un valore non comparabile con quello delle vibrazioni molecolari proprie dell'acqua, le quali devono esser assai rapide in causa del suo piccolo peso molecolare; perciò le variazioni nel valore di n si devono ricercare piuttosto aumentando che abbassando la frequenza.

Il campo in cui le variazioni di n si faranno palesi, giace però probabilmente al di sotto dei limiti raggiungibili con onde misurabili propagantesi lungo i fili; poichè, anche adottando gli apparati in miniatura coi quali il Drude (l. c.), ottenne lungo i fili immersi nell'aria onde di soli 12 cm., non si raggiungerebbero onde tanto corte quanto quelle (di soli 5 cm. nell'aria) usate dal Cole (l. c.). Ma anche per tali onde questi trovò che l'acqua conservava il valore $n = 8,8$, il qual valore, benchè trovato con metodo assai indiretto, merita pur fiducia avendo quel metodo dato per l'alcool delle variazioni di n nello stesso senso di quelle poi trovate dal Drude col metodo diretto della misura di onde lungo i fili; quindi la ricerca delle variazioni di n per l'acqua dovrebbe esser tentata nel campo delle onde cortissime usate dal Righi e da Lebedew ⁽¹⁾.

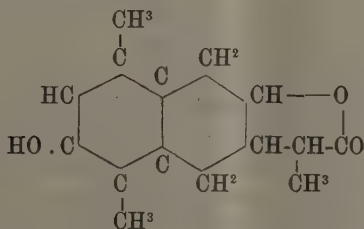
⁽¹⁾ Aggiunta durante la correzione. — Da un breve referto della « Nature » vol. LIV, pag. 298 risulterebbe che il dott. Lampa eseguì ultimamente la determinazione di n anche con tali onde (di lunghezza 0,8 cm. nell'aria, e frequenza $37\,500 \times 10^6$), e trovò ancora il valore $n = 8,972$; invece il Drude, in un nuovo lavoro comparso nell'ultimo numero dei Wied. Ann. Vol. LIX, pag. 17, avrebbe trovato, con onde nell'acqua di 22, 8, 4 cm., rispettivamente gli indici di rifrazione 8,97, 9,03, 9,14 a 17°, e tali valori, ammettendo coll'autore che sieno esatti entro 1 su 1000, accennerebbero ad un debolissimo aumento di n (dispersione normale) accorciando l'onda oltre i limiti delle mie esperienze.

Chimica. — *Sopra un prodotto di addizione della santonina coll'acido nitrico.* — *Azione dell'acido nitrico sulla desmotropo-santonina.* Nota di A. ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CAN-
NIZZARO (1^a Comunicazione).

Spiegai la trasformazione desmotropica della santonina, prodotta dagli acidi cloridrico e bromidrico concentrati, ammettendo che questi si addizionano al CO cetonico formando i composti alogenati corrispondenti



dai quali, quando l'alogeno si elimina coll'idrogeno del metilene vicino, si genera la desmotroposantonina (1).



Quantunque non avessi potuto isolare i composti alogenati, pure portai valide ragioni per dimostrare la loro esistenza nelle soluzioni di santonina nei suddetti idracidi concentrati e specialmente mi basai sul fatto, da me osservato (2), che la santonina raddoppia il potere rotatorio e l'acido santonico, che contiene pure il CO cetonico, lo triplica, quando sono in soluzione cloridrica o bromidrica. Anzi comparando l'influenza di alcuni solventi sul potere rotatorio delle due dette sostanze, feci l'ipotesi che il loro carbonile cetonico fosse atto parzialmente ad addizionarsi anche agli elementi dell'acqua.

(1) *Sopra due nuovi isomeri della santonina ecc.*, Gazz. chim. ital. 1893, vol. 2^o, p. 468.

(2) *Sui quattro acidi santonosi*, Gazz. chim. ital. 1895, vol. 1^o, p. 452. — *Sui quattro acidi santonosi e sopra due nuove santonine*, Atti della R. Acc. dei Lincei, 1895.

L'isolamento di uno di questi prodotti di addizione mi aveva sin d'allora sorriso, perchè avrei potuto così avvalorare le mie idee sulla genesi della desmotroposantonina.

Ho fatto a tal fine i seguenti tentativi coll'acido cloridrico:

1° Disciolsi in 10 cc. di ac. cloridrico conc. 10 gr. di santonina, facendo contemporaneamente attraversare il liquido da una corrente di gas cloridrico e raffreddando con neve e sale; ma per evaporazione della soluzione il composto si dissocia e cristallizza la santonina.

2° Sulla santonina, ridotta in polvere finissima, feci passare una lenta corrente di gas cloridrico secchissimo; essa aumenta di peso, si trasforma in una massa gommosa, giallognola, che riveste la santonina e così impedisce il proseguire della reazione.

Più fortunato sono stato impiegando invece l'acido nitrico, che, come più energico ed anche perchè si può avere in soluzione più concentrata del cloridrico, mi permise di ottenere facilmente un prodotto puro, ben cristallizzato ed abbastanza stabile nelle condizioni che ora descrivo (¹):

In 100 cc. di acido nitrico purissimo, densità 1,40 ho disciolto gr. 25 di santonina in polv.; per svaporamento spontaneo della soluzione, o per diluizione con un ventesimo, del volume, di acqua, si depona il composto nitrico cristallizzato in belle tavole, dotate di lucentezza adamantina, che conservano assai bene in recipiente chiuso e per qualche giorno se si lasciano esposti all'umidità dell'aria, senza ingiallire alla luce solare come invece fa la santonina libera.

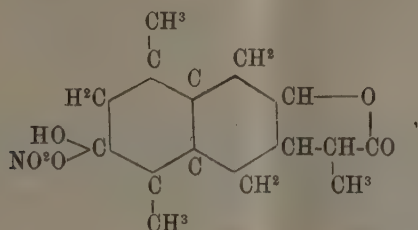
Questo composto nitrico raccolto su filtro d'amianto, lavato con acido nitrico (d. 1,30), asciugato con carta bibula, fra 120° e 140° rammollisce, fonde, si dissocia rigenerando la santonina, ma una parte di questa per azione dell'acido nitrico liberatosi, si ossida profondamente svolgendo vapori nitrosi. A contatto dell'acqua diviene opaco e si trasforma in una polvere bianca che fonde a 170° e possiede tutti i caratteri della santonina pura, compreso quello del potere rotatorio che ho trovato — 172,1 invece di — 173. Anche l'alcool a caldo lo dissocia e così a freddo lo stesso acido nitrico diluito, quando la sua concentrazione è inferiore al 15 %. La dissociazione coll'acqua è teoretica, e mostra che la combinazione di santonina ed acido nitrico avviene con quantità equimolecolari, come risulta dai seguenti dati:

Gr. 2,1110 del prodotto di addizione, seccato all'aria, danno gr. 1,596 di santonina e richiesero cc. 69,5 d'idrato potassico decimo normale; mentre teoreticamente avrebbe dovuto dare gr. 1,6806 di santonina e richiedere cc. 68, 3 della soluzione suddetta. Queste piccole differenze rientrano nei

(¹) H. Trommdorff (L. Ann. XI, p. 195-96), W. Heldt (L. Ann. LXIII, p. 38-45) e H. Wagner (Ber. XX, p. 1662) studiarono l'azione dell'acido nitrico sulla santonina, ma non si avvidero della combinazione che essa fa con quest'acido; solo l'Heldt notò che la santonina, prima di disciogliersi, si trasforma in una massa dura di sapore amarissimo.

limiti dell'errore dovuto alla solubilità della santonina nell'acqua, che è uguale ad uno in 5000 e che è certamente aumentata dalla presenza dell'acido nitrico.

Per questi risultati e per quello che ho rammentato sulla trasformazione desmotropica della santonina, assegno al prodotto d'addizione che essa fa coll'acido nitrico la seguente struttura:



che ritengo più probabile di quella per la quale l'anello biidrogenato della santonina sarebbe addivenuto tetraidro per tale addizione.

La desmotroposantonina, che contiene un anello aromatico, si comporta coll'acido nitrico in un modo del tutto differente a quello che abbiamo veduto per la santonina; genera diversi prodotti e già per tre di questi conosco le condizioni di formazione e la maniera di purificarli.

Fra le sostanze che si formano quando si sospende la desmotroposantonina nell'acido nitrico, d. 1,25, raffreddando con neve, ho potuto isolare un composto la cui formula corrisponde a quella della mononitro-desmotropo santonina $C^{15}H^{17}NO^5$ (1).

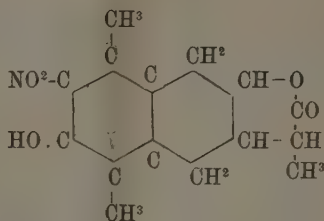
Essa è gialla, cristallizza in bei prismi, fonde a 191° con decomposizione, è solubile più a caldo che a freddo nell'alcool e nell'acido acetico; ha i caratteri dei nitro fenoli, infatti si discioglie a freddo nel carbonato sodico dando una soluzione rosso sangue dalla quale, se non fu usato un grande eccesso di acqua e di carbonato, si separa il composto sodico cristallizzato in aghetti rossi poco solubili; altrimenti si forma un altro sale sodico, pure rosso, molto più solubile, che probabilmente è il sale bisodico dell'acido nitro-desmotropo-santoninico.

(1) Gr. 0,2016 danno 0, 4602 di CO^2 e 0,1076 di H^2O .

Gr. 0,2396 danno cc. 10,5 di azoto misurato a 25° e 756^{mm} corr.

	Calcolato per $C^{15}H^{17}NO^5$	trovato
C	61,86	62,25
H	5,84	5,93
N	4,81	4,76

Siccome nell'anello aromatico della desmotroposantonina esiste soltanto un atomo d'idrogeno sostituibile, con grande probabilità, al nitro composto spetta la struttura:



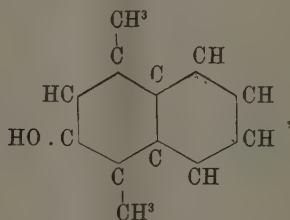
Un secondo prodotto si forma in piccola quantità quando sulla desmotroposantonina si fa agire l'acido nitrico d. 1,40 alla temperatura ordinaria, oppure l'acido nitrico diluito a caldo.

La sua composizione corrisponde a quella di una nitro-ossi-desmotroposantonina $C^{15}H^{17}NO^6$ (').

Cristallizza in bei prismi incolori, lucenti, fusibili verso 240° con decomposizione, è poco solubile nell'alcool bollente e nell'etere acetico, insolubile nell'etere e nell'acqua; il suo miglior solvente è l'acido acetico glaciale e bollente.

Questa sostanza non ha più i caratteri fenici della desmotroposantonina; è infatti insolubile a freddo negli idrati alcalini, però lentamente vi si discioglie all'ebollizione colorandosi in giallo bruno ed acidificando poi con acido solforico l'etere estrae una materia gialla solubilissima in questo solvente.

Sembra che la desmotroposantonina nel trasformarsi nell'ossi-nitro-derivato abbia subito, per addizione di un atomo d'ossigeno, una trasformazione analoga a quella del dimetilnaftol



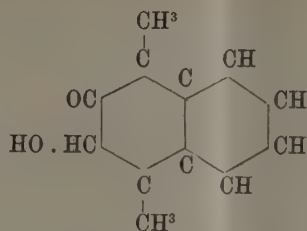
(') 0,1699 danno 0,3677 di CO^2 e 0,0887 di H^2O .

0,2029 " 0,4361 " 0,1018 "

0,2641 " cc. 11,5 di azoto misurato a 26° e 755mm corr.

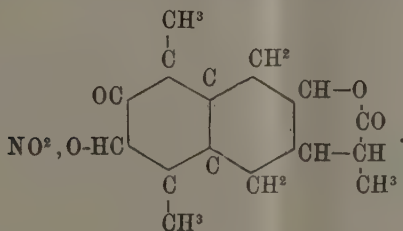
Calcolato per $C^{15}H^{17}NO^6$		trovato	
C	58,63	58,97	58,62
H	5,54	5,80	5,57
N	4,56	4,80	

quando si converte nell'ossidimetilnaftol di Cannizzaro e Carnelutti ⁽¹⁾ la di cui costituzione



venne in seguito dimostrata da Cannizzaro e da me ⁽²⁾.

Per ora non posso dare con certezza alla nitro-ossi-desmotroposantonina la seguente struttura, che risulterebbe dalle considerazioni sopra esposte



Infine la terza sostanza si forma in quantità predominante per azione di una quantità limitata di acido nitrico a caldo; essa cristallizza dall'acido acetico diluito in aghetti gialli, setacei, che sono solubilissimi nell'alcool e nell'etere acetico, solubili alquanto nell'acqua; fonde con decomposizione verso 145°. Colla fenilidrazina dà immediatamente un idrazone di color arancio.

Intendo proseguire lo studio comparativo dell'azione dell'acido nitrico sulla santonina e sulle due desmotroposantonine, non solo per mostrare il diverso comportamento dell'anello biidrogenato della prima con quello aromatico delle seconde; ma anche colla speranza di poter ritrasformare l'anello aromatico delle desmotroposantonine nell'alliciclico, come avviene per il dimetil naftol sopra rammentato; d'investigare da che dipende l'isomeria delle due desmotroposantonine e degli acidi santonosi corrispondenti; e di ottenere qualche chinone, od altro prodotto di ossidazione, che possa dar luce sulla posizione del gruppo lattonico nell'altro anello tetraidrogenato comune alle tre santonine.

⁽¹⁾ Gazz. chim. ital., vol. XII, p. 408.

⁽²⁾ Idem, vol. XXVI, parte 1^a, p. 13. — Atti della R. Acc. dei Lincei, serie 5^a, vol. II, 1896.

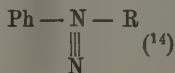
Chimica. — *Sulla stabilità di alcuni diazoniocomposti*. Nota di G. ODDO e G. AMPOLA, presentata del Socio CANNIZZARO.

Dopo la scoperta degl' isodiazocomposti fatta da Schraube e Schmidt ⁽¹⁾, in seguito alle previsioni di Pechmann ⁽²⁾ e Bamberger ⁽³⁾, è stata ripresa la discussione sul modo come sono aggruppati fra di loro i due atomi di azoto nella molecola dei diazocomposti.

Il concetto di Kekulé ⁽⁴⁾ che i due atomi di azoto siano trivalenti e legati fra loro per due valenze



è stato dimostrato insufficiente a spiegare le nuove conoscenze che si sono acquistate. I diazocomposti infatti hanno natura metallica: i loro sali si comportano nei doppi scambi come quelli dei metalli ⁽⁵⁾; in soluzione acquosa, sia per il comportamento crioscopico ⁽⁶⁾ che per la conducibilità elettrica ⁽⁷⁾, si mostrano elettroliticamente dissociati e danno sali doppi e composti peralogenati ⁽⁸⁾ paragonabili a quelli dei metalli alcalini. E poichè non si conosce nessun composto dell'azoto capace di dar sali in cui questo elemento si mostri trivalente, è necessario ammettere che uno o tutti e due gli atomi di azoto abbiano funzione di ammonio. Fu perciò che V. Meyer e P. Jacobsen nel loro importante trattato, Bamberger ⁽⁹⁾ e Hantzsch ⁽¹⁰⁾ nella vivace e tuttavia feconda polemica sono stati condotti a rievocare una formula che Blomstrand ⁽¹¹⁾, Strecker ⁽¹²⁾ e Erlenmeyer ⁽¹³⁾ avevano proposta parecchi anni addietro per i diazo normali:



⁽¹⁾ Chemie der Jetztzeit 272 e Ber. 1875, 51.

⁽²⁾ Ber. 1871, 786.

⁽³⁾ Ber. 1874, 1110.

⁽⁴⁾ Indichiamo con Ph un radicale fenico qualunque e con R un radicale acido.

⁽⁵⁾ Ber. 27, 514.

⁽⁶⁾ Ber. 24, 3255.

⁽⁷⁾ Ber. 24, 3260.

⁽⁸⁾ Lehrbuch d. org. Ch. II, p. 717

⁽⁹⁾ Gazz. chim. it. 1890, 642.

⁽¹⁰⁾ Ber. 1890, 3220.

⁽¹¹⁾ Ber. 1895, 1737.

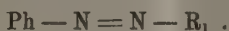
⁽¹²⁾ Ber. 1895, 1742 e 2754.

⁽¹³⁾ Ber. 1895, 444.

⁽¹⁴⁾ Ber. 1895, 1734.

nella quale un solo atomo di azoto è pentavalente e perciò funziona da ammonio; e su proposta di Hantzsch a questi composti fu dato il nome di diazonio, che noi adotteremo.

Agl' isodiazocomposti fu attribuita l'altra formola:



Ora non tutti i sali dei diversi diazoniocomposti sono dotati di uguale stabilità; però intorno alle cause che influiscono su questa proprietà nella letteratura non esistono che notizie vaghe, fra le quali la più importante è quella che ci fornisce Hantzsch su esperienze di Semple ⁽¹⁾ che cioè i sali di fenildiazonio, bromobenzendiazonio e triclorobenzendiazonio rispetto alla conducibilità elettrica si mostrano ugualmente stabili, e in questo fatto importante l'autore trova una conferma che il diazonio come ionio è un vero ammonio quaternario.

Avendo uno di noi ⁽²⁾ dimostrato in un lavoro precedente che alcuni diazoniocomposti si possono formare ed essere stabili anche ad elevate temperature, mentre altri non si formano che a temperature relativamente molto basse, ci è sembrato non privo d'interesse per la discussione del modo come sono aggruppati fra di loro i due atomi di azoto nei diazonio, ricercare quale influenza esercitino sulla stabilità la natura e la posizione diversa dei radicali che si trovano nel nucleo aromatico.

Le ricerche furono eseguite in tutti i casi nel seguente modo: Una molecola di base veniva disciolta in acqua e acido cloridrico, e sia che di questo si adoperasse un grande eccesso (o anche addirittura acido cloridrico fumante), sia che se ne adoperassero soltanto due molecole (quantità teorica) i risultati ai quali si arrivava erano sempre gli stessi. Dopo avere riscaldato a fiamma diretta e dentro una capsula sino alla temperatura voluta si aggiungeva a poco a poco una molecola di una soluzione titolata e concentrata di nitrito sodico e frattanto si agitava, facendo uso del termometro che si teneva immerso nel liquido per poter conservare costante la temperatura.

Compita la reazione il liquido dopo raffreddamento veniva filtrato e analizzato con la soluzione acquosa di β -naftol e soda a molecole uguali, o leggermente alcalina, e con quella di cloridrato di p-nitroanilina.

Quando si erano formati i diazoniocomposti si ottenevano col primo reattivo gli ossiazo, come bei precipitati rossi, cristallini, solubili negli alcali con colorazione rossa, ovvero semplice colorazione rossa se la soluzione conteneva soltanto tracce del diazonio composto; col secondo reattivo dei precipitati ordinariamente gialli o giallo rossastri, fioccosi, di diazoamidocomposti,

(¹) Ber. 1895, 1737 e 1896, 1069.

(²) Rend. Acc. Lincei, vol. IV, 1° sem., pag. 395 e Gazz. chim. ital. 1895, 327, vol. I.

che si formavano subito o dopo avere aggiunto la soluzione di acetato sodico o talvolta anche di soda.

Questi due reattivi sono molto sensibili e quando si ottenevano risultati negativi non ci restava alcun dubbio che nella soluzione analizzata non esisteva il diazonio composto cercato.

Noi abbiamo tentato di preparare i diazonio composti alla temperatura di

100 — 105°

80 — 85°

60 — 65°

40 — 45°

incominciando da 100-105° per tutte le basi delle quali disponevamo. Quando di una di esse si otteneva ad una data temperatura una copiosa formazione di diazonio, non si cimentava alle temperature inferiori. Se invece si otteneva scarso precipitato di ossiazo e amidoazo o soltanto colorazione rossa del liquido col β -naftolato sodico, si ripeteva l'esperienza a temperature inferiori di 20°, e in tutti i casi allora con i due reattivi si sono formati precipitati abbondanti più o meno.

Ecco i risultati ottenuti:

a 100-105°

si trasformarono nei diazonio composti e diedero precipitato abbondante con i due reattivi le basi:

p-nitroanilina

m-nitroanilina

p-cloroanilina

dinitroanilina (1 NH₂, 2, 4)

nitrotoluidina (1 NH₂, 4, 5)

nitrotoluidina (1 NH₂, 4, 6).

Diedero scarso precipitato con i due reattivi o soltanto colorazione rossa col β -naftolato sodico

m-cloroanilina

m-bromoanilina

o-nitroanilina

acido p-amidobenzoico

nitrotoluidina NO₂ . CH₃ . NH₂ 1 . 5 . 2

a 80°-85°

Fornirono precipitato abbondante con i due reattivi la:

m-cloroanilina

m-bromoanilina

o-nitroanilina

l'acido p-amidobenzoico

nitrotoluidina (NO₂ . CH₃ . NH₂ 1 . 5 . 2)

e precipitato scarso o soltanto colorazione rossa con β -naftolato sodico la:

anilina
p-toluidina
 α -naftilammina
 β -naftilammina.

a 60°-65°

Precipitato abbondante si ottenne con

anilina
p-toluidina
 α -naftilammina
 β -naftilammina

e precipitato scarso o soltanto colorazione rossa con β -naftolato sodico da

o-toluidina
p-xilidina

a 40°-45°

Anche la p-xilidina fornì precipitato abbondante con i due reattivi.

Noi abbiamo tentato inoltre di misurare la velocità di decomposizione dei sali di diazonio puri, in soluzione acquosa, sia a 100° che a 25°. Però la grande difficoltà che s'incontra per ottenere anche a 0° sali ugualmente puri, che si possano disseccare completamente per pesarne i diversi equivalenti che disciolti poi in acqua distillata diano soluzioni neutre o ugualmente acide, ci ha fatto smettere subito queste ricerche.

I risultati ai quali siamo arrivati ci sembra che abbiano un certo interesse per discutere sul modo come sono aggruppati fra di loro i due atomi di azoto.

Dalle nostre esperienze si può ricavare che sulla temperatura alla quale i diazoniocomposti si possono formare e perciò essere stabili influiscono:

1° La natura delle catene che si trovano nel nucleo della benzina.

2° La loro posizione rispetto al gruppo diazonio.

Partendo infatti dall'anilina, dalla quale s'incomincia ad ottenere abbondante formazione di diazonio a 60°, si osserva che quando al nucleo benzenico si attaccano radicali negativi, come — Cl, — Br, — NO₂, — CO₂H, mentre le ammine danno sali più instabili, invece i diazoniocomposti si possono formare ed essere stabili a temperature superiori ai 60°, e per tutte basta citare la dinitroanilina che si unisce difficilmente con gli acidi, mentre poi si trasforma in grande quantità nel diazoniocomposto corrispondente anche a 100-105°.

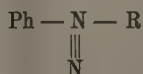
Se viceversa sono legati al nucleo benzenico degli alchili i diazoniocomposti si possono ottenere a temperature tanto più basse quanto maggiore è il numero degli alchili, e così della xilidina abbiamo potuto ottenere il dia-

zonio non al di sopra dei 40° che è la temperatura più bassa raggiunta per tutte le basi che abbiamo preso in esame.

Il secondo fatto che merita attenzione è che sulla temperatura di formazione influiscono anche la posizione delle catene laterali: si formano a temperatura un po' più elevata i paraderivati, poi i meta e successivamente gli orto che sono i più instabili. Ciò abbiamo constatato con le tre nitroaniline, con i tre acidi amidobenzoici, con le p-cloro e m-cloroaniline, le p- e o-toluidine. E conformemente l'o-diazoniofenol è meno stabile del p-diazoniofenol, come hanno dimostrato recentemente Hautzsch e Davidson ⁽¹⁾.

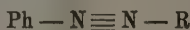
È evidente dunque che l'asserzione di Hautzsch che tutti i diazonio-composti come ammonii quaternari sono ugualmente stabili non corrisponde ai fatti; e tra il diazonio della dinitroanilina che si può formare a 100-105° e quella della xilidina che si può formare a non più di 40° esiste notevole differenza. Quella asserzione inoltre lascerebbe presupporre la possibilità dell'esistenza dei diazonio-composti della serie grassa che nel fatto non esistono.

E se alla formola proposta da Blomstrand



togliamo questa unica argomentazione a favore, troviamo che essa è del tutto insufficiente a spiegare questa grande anomalia che si riscontra nei diazonio-composti. Può infatti una base, specialmente con un azoto quaternario, risentire pochissimo l'influenza di nuovi radicali, specialmente se questa si esercita indirettamente, come nel caso dei composti ciclici; ma non avviene mai che uno o più radicali fortemente negativi ne aumentino la basicità, mentre uno o più radicali positivi la facciano diminuire.

Occorrono concetti nuovi ed è perciò che noi siamo indotti a proporre per i diazonio-composti la formola



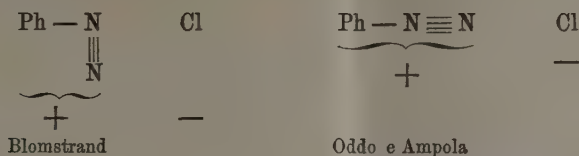
in cui i due atomi di azoto sono pentavalenti e tutti e due con funzione di ammonio.

Le ragioni che ci conducono ad ammetterla sono le seguenti:

1° Nel comportamento crioscopico e nella conducibilità elettrica il numero dei ioni che si possono mettere allo stato libero con questa formola è perfettamente eguale a quello che si ha con la formola di Blomstrand, per-

⁽¹⁾ Ber. 1896, 1522.

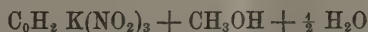
chè considerando come radicale negativo anche il radicale benzenico, esso non è ionizzabile:



2° Essa ci dà completamente spiegazione del fatto da noi constatato e che finora abbiamo chiamato anomalia.

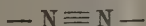
È noto infatti che il nucleo benzenico si comporta come un radicale negativo, e basterà perciò rammentare che mentre la metil-, dimetil-, trimetilammina sono basi successivamente più energiche, viceversa la fenilammina è una base abbastanza energica, la difenilammina dà sali che si dissociano facilmente con l'acqua e la trifenilammina è un corpo indifferente.

Questo potere negativo cresce con l'introduzione di radicali negativi nel nucleo, e ciò dimostrano i seguenti esempi: la tricloroanilina e la tribromoanilina danno sali molto instabili; mentre la clorobenzina non reagisce con l' NH_3 , nei composti aromatici polisostituiti con radicali negativi questa reazione si compie quasi con la medesima facilità che coi cloruri acidi sia con NH_3 , sia con le ammine, come l'anilina, l'idrazina ecc.; e finalmente il trinitrobenzolo è un vero acido, capace di dare un sale, sostituendo uno degli atomi d'idrogeno del nucleo con potassio:



composto ottenuto da Lobry de Bruyn⁽¹⁾ e studiato recentemente da V. Meyer⁽²⁾.

Appare quindi evidente che nel gruppo del diammonio



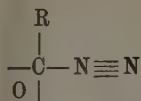
col crescere del potere negativo del radicale aromatico deve crescere la stabilità della molecola, perchè questo radicale negativo, che non è un ione, tende tuttavia a dare anche dalla sua parte alla molecola la natura di un vero sale.

Si potrebbe obiettare che secondo questo concetto anche le amidi degli acidi dovrebbero fornire dei diazonio composti; però questa obiezione viene distrutta dall'altro fatto da noi osservato, dell'influenza cioè della posizione sulla stabilità del nucleo diazoico, influenza che si svolge nello stesso senso del processo di eterificazione degli acidi aromatici polisostituiti, studiati da V. Meyer e i suoi allievi.

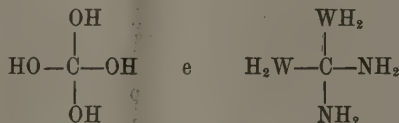
(1) Rec. d. Tr. Ch. XIV, 89.

(2) Ber. 1896, 848.

Infatti l'ossigeno per due valenze e l'altro radicale che sono legati allo stesso atomo di carbonio che dovrebbe portare anche il diazonio



possono esercitare su quest'ultimo quella stessa influenza che esercitano fra di loro i quattro ossidrilici e i quattro $-\text{NH}_2$ nei composti



che non si sono potuti ottenere.

Conchiuderemo accennando che anche Bamberger ⁽¹⁾ e Hantzsch ⁽²⁾ nei loro numerosi lavori su questo argomento ben tre volte il primo e una volta l'altro accennano alla possibilità di questo aggruppamento



per i diazoniocomposti, che noi proponiamo; però mai si sono fermati a discuterlo.

Patologia vegetale. — *Sul disseccamento dei germogli del gelso* ⁽³⁾. Nota del dott. UGO BRIZI, presentata dal Corrisp. R. PIROTTA.

Nella decorsa primavera, specialmente nel mese di maggio, in molte parti d'Italia, ma in modo particolare lungo la costa adriatica da Pesaro fino a Castellamare-Adriatico, si è manifestata con notevole intensità la malattia del gelso denominata *disseccamento dei germogli*, malattia già mostratasi con effetti assai dannosi nel 1884, nel 1892 e nel 1894, specialmente nell'Alta Italia e nella Toscana.

I caratteri della malattia che potei osservare sul posto nel mese di maggio nella provincia di Ascoli dove la malattia inferì notevolmente, e nel mese di giugno nella provincia di Reggio Emilia, sono assai netti. Nei gelsi

⁽¹⁾ Ber. 27, 3417; 28, 242 e 444.

⁽²⁾ Ber. 28, p. 667 nota.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio della R. Stazione di Patologia Vegetale di Roma, ottobre 1896.

adulti, raramente nei giovanissimi, alcuni rami qua e là si presentano assolutamente privi di foglie, oppure forniti di piccoli ciuffetti di foglie piccole contorte, nerastre e disseccate. Esaminando attentamente si scorge che in tutti i rametti colpiti dalla malattia le foglioline che nascono dalle gemme, non appena sviluppate, vengono rapidamente disseccate come se fossero state sottoposte improvvisamente all'azione del gelo, oppure di un'alta temperatura.

Questi caratteri sono costanti, ed è anzi raro il caso che dalle gemme riescano a svilupparsi più di cinque o sei foglioline; più di rado ancora il rametto si dissecca soltanto quando ha raggiunto la lunghezza di 25 o 30 centimetri. I rami colpiti perciò non solo non danno il raccolto di foglia annuale, ma non producono neppure i rami che portino poi le gemme per l'anno successivo; e siccome in molti grossi gelsi un notevole numero di questi rami viene colpito, e d'altra parte quasi contemporaneamente il fenomeno si manifesta in un grandissimo numero di piante, ne deriva un danno rilevantissimo per la perdita di foglia necessaria all'alimentazione dei bachi da seta non solo nell'annata in corso, ma anche nella primavera dell'anno successivo.

Le cause di questa malattia che ha gettato anche quest'anno grande allarme nei gelsicoltori sono rimaste finora ignote, nonostante che varie ipotesi siano state emesse per spiegarne le origini, ma nessun fatto chiaro e preciso fu trovato che potesse togliere i dubbi che si avevano in proposito. È ben vero che su alcuni rametti morti sono state segnalate varie specie di micromiceti, ma nessuna di queste si trova costantemente in tutti i casi; quindi non si può la causa del male attribuire a questi funghetti, i quali sono probabilmente soltanto saprofiti *post mortem*.

La maggior parte degli autori che hanno parlato finora di questa malattia hanno ritenuto che non fosse di natura parassitaria, ma che dovesse attribuirsi alla azione del freddo; ed infatti i caratteri che presentano le foglioline disseccate sono molto simili a quelli prodotti dal gelo. Ma osservazioni ulteriori hanno dimostrato che la malattia si è manifestata talvolta anche in luoghi dove non si ebbero nè gelate, nè forti squilibri di temperatura, come appunto in quest'anno nella valle del fiume Tronto e presso Pesaro, dove nella primavera non vi furono nè gelate, nè forti sbalzi di temperatura, e dove tuttavia la malattia si sviluppò intensamente; mentre invece non si è sviluppata quasi affatto nella Italia settentrionale, dove pure si ebbero a lamentare gelate primaverili e forti squilibri di temperatura.

Inoltre il trovarsi frequentemente i rami colpiti dal disseccamento insieme a rami perfettamente sani, l'essere anzi talvolta uno o due rami soli colpiti in grossi gelsi nel resto senza traccia di male, rende anche meno probabile l'ipotesi che si tratti di un effetto prodotto dal freddo, giacchè mal si spiegherebbe come mai rami prossimi, sulla stessa pianta, risentano in modo così diverso l'azione della bassa temperatura. Per le stesse ragioni probabilmente la causa della malattia non è neanche da attribuire, come fecero i proff. Penzig e

Poggi, alla cosiddetta scottatura o colpo di sole. Il prof. Cuboni (*Boll. Notiz. agrarie*, n. 8, maggio 1894) nello esporre la storia della malattia fu dapprima del parere del prof. Briosi, che cioè la malattia fosse da attribuirsi al freddo, ma poi (*Boll. Notiz. agrarie*, maggio 1895) riferì molte osservazioni, ed espose varie considerazioni colle quali inclina a credere piuttosto alla natura parassitaria della malattia.

Le osservazioni che ho potuto fare quest'anno nella R. Stazione di Patologia Vegetale hanno con molta probabilità quasi risolta la questione della causa della malattia del disseccamento dei germogli, mercè lo studio accurato e paziente del materiale inviato dal prof. Dupré del Laboratorio di Chimica Agraria di Pesaro, e dal Direttore della Scuola Pratica di Agricoltura di Fabriano, e con quello studiato e da me raccolto sul posto nel comune di Montepandone presso Ascoli Piceno a S. Benedetto del Tronto, e nei gelseti presso il fiume Po, di proprietà del sig. Soliani nel comune di Brescello (Reggio Emilia). Infatti la ricerca microscopica eseguita non già nelle foglioline morte o sui giovani germogli già disseccati, ma sul ramo vivo che porta i rametti morti, ha svelata la presenza costante di un endoparassita nel legno sano e nei tessuti vivi prossimi al cono gemmario da cui ha origine il rametto il quale, appena sviluppato, e appena emesse le sue prime foglioline, cessa di crescere ulteriormente e dissecca quasi improvvisamente.

Questo endoparassita, a differenza di tutti gli altri microrganismi riscontrati fin qui sui germogli disseccati, è costantemente presente, e tale si può ritenere giacchè l'esame eseguito sopra più centinaia di rami colpiti, e di molti rametti disseccati per ogni ramo, provenienti da varie parti d'Italia, in tutti, nessuno escluso, notai la presenza di tale endoparassita che ora descriverò, e che probabilmente era sfuggito per lo addietro, prima perchè non facilmente visibile, e poi perchè, probabilmente, le ricerche degli studiosi della malattia, ed anche le mie dappprincipio, si limitarono sempre ai tessuti morti dei rametti disseccati e non già a quelli del ramo che li porta.

L'endoparassita si presenta sotto forma di un grosso micelio septato, jalino, a diametro variabile, talvolta varicoso, che invade i tessuti del legno, le cellule cambiformi, spesso i grossi vasi punteggiati e anulati che ottura talvolta completamente, e i raggi midollari; e particolarmente abbondante è poi nel parenchima legnoso, nelle cellule del quale si avvolge sopra sè stesso fino a riempirne alcune volte $\frac{2}{3}$ della cavità: mai lo rinvenni nelle cellule cambiali, nè nella zona corticale.

Tale micelio occupa ordinariamente una larga porzione del legno in vicinanza del cono gemmario, e per vederlo occorre fare una sezione mediana che interessi contemporaneamente l'inserzione del rametto disseccato, o della gemma appena sviluppata, e il ramo che li porta, ma non è facile vedere senza speciali reattivi l'endoparassita perchè è incolore e jalino ed essendo spesso applicato fortemente alla parete delle cellule, non è evidente,

e poi perchè è talmente nascosto nell'interno delle cellule del parenchima legnoso ripiene di amido, per cui è difficile scorgerlo. Occorre perciò anzitutto che il materiale sia convenientemente fissato con alcool assoluto o con acido picrico, poscia si pongono le sezioni, dopo una rapida immersione in acido acetico e successiva lavatura, dapprima in una soluzione di verde luce (V. Behrens, *Tabellen zu Mikroskop. Arb.* p. 36, n. 37) e si lasciano ivi alcune ore.

Tanto le cellule dei tessuti invasi quanto il parassita assumono con tale trattamento una colorazione verde; ma ponendo in seguito la sezione in alcool assoluto, il micelio si decolora di nuovo; immergendola allora in una soluzione alcoolica di rosso congo, il solo micelio si colora in un bel rosso e spicca in tal modo vivissimamente sul verde delle pareti delle cellule del legno o dei vasi: lavata di nuovo la preparazione con l'alcool assoluto la si può, dopo averla impregnata nell'olio di origano, montare al balsamo, nel quale però la colorazione verde si affievolisce col tempo, per cui, per i preparati da conservarsi, è preferibile la glicerina.

Quando si voglia rintracciare il parassita nelle cellule del parenchima legnoso, ricche di amido, è necessario trattare la preparazione con uno dei soliti chiarificanti per liberarla dall'amido, e a ciò riesce benissimo l'immersione della sezione per pochi minuti in una soluzione allungata di potassa caustica ($1/2 : 100$), dopo di che, lavata la preparazione, e immersa nell'acido acetico, si tratta come ho detto più sopra.

Per la doppia colorazione del micelio e dei tessuti del legno del gelso è ottimo anche il bleu di picro-anilina, il quale colora in azzurro chiaro il micelio del parassita, mentre le membrane delle cellule dell'ospite si colorano in giallo intenso: ugualmente si comporta la picro-nigrosina, la quale colorisce in bruno il micelio e in giallo il legno. Entrambe però queste reazioni sono poco stabili, e in preparati da conservarsi il micelio perde a poco a poco la sua colorazione. Migliore reazione si ha trattando la sezione colla soluzione acquosa di solfato di anilina che colora in giallo gli elementi del legno, senza colorare il micelio, e trasportando poi la preparazione in una soluzione di carminio al borace, il quale colora in rosso soltanto il micelio; ma anche questa è una reazione poco stabile, perchè la soluzione acquosa di solfato di anilina fa deformare il micelio che si svuota dei contenuti, si appiattisce e si rende poco nettamente visibile nonostante la colorazione.

Il micelio dell'endoparassita, del quale ancora non è possibile precisare la specie, non ha, a quanto ho potuto osservare, affatto relazione con alcuno dei fungilli, che si trovano talvolta sui rametti, già noti; a stagione avanzata rinvenni in molti rami a Pesaro e a Brescello, uno sclerozio sviluppatissimo ed avvolgente a guisa di manicotto la base del rametto morto e una porzione notevole del rametto ancora vivo, il quale sclerozio, costituito da un pseudo tessuto miceliare rivestito di una corteccia color nocciola, è con tutta proba-

bilità in rapporto col micelio che vive nell'interno del legno, il quale micelio è probabilmente, essendo così ben riparato, anche ibernante.

La stagione avanzata non mi ha permessa la cultura del parassita per tentare di ottenerne forme riproduttive, tali almeno da far determinare il genere e la specie fungina; come pure non mi ha permesso esperienze per tentare la riproduzione artificiale della malattia, esperienze che sono necessarie a togliere ogni dubbio sulla etiologia della malattia.

Non ostante però questa lacuna nelle mie ricerche, che mi propongo il venturo anno di render complete, la presenza costante di questo endoparassita in tutti i campioni esaminati, mi sembra fin da ora un forte argomento per ritenere che esso sia veramente la causa della malattia che produce il disseccamento dei germogli del gelso.

Fisiologia. — *Azione tossica dell'acetilene* ⁽¹⁾. Nota del prof. UGO LINO MOSSO e del dott. FELICE OTTOLENGHI, presentata dal Socio A. MOSSO.

Il grado di tossicità dell'acetilene è tale che dobbiamo temere siano per avverarsi delle disgrazie, sebbene fino ad ora nessuno abbia riferito dei casi di morte. Non sarà difficile che l'uomo possa trovarsi in mezzo a grandi quantità di questo gas se esso, negli usi domestici, verrà adoperato sotto forma di acetilene liquido, di cui un litro può svilupparne quasi quattrocento di gas.

I lavori che esistono sulla velenosità dell'acetilene non ci parvero sufficienti per illustrare questo argomento importante di attualità. Non potendo fare delle osservazioni sull'uomo atteso il suo grado elevato di tossicità abbiamo limitato le nostre ricerche ai cani e ad altri animali. Il metodo che abbiamo seguito è il seguente.

1. Ci siamo serviti di una cassa a pareti di vetro della capacità di ottanta litri. L'acetilene proveniente da un gazometro oppure da un gazogeno attraversa un regolatore e penetra nella cassa da un'apertura praticata sul fondo. Come il gas è più leggero dell'aria si diffonde presto nell'ambiente. Allo scopo di allontanare i prodotti della respirazione, abbiamo stabilito nell'interno della cassa una corrente d'aria servendoci di una pompa aspirante messa in comunicazione, per mezzo di un tubo, col coperchio della cassa. Altre volte abbiamo fatto arrivare contemporaneamente da due diversi gazometri aria e gas in volumi determinati. Un contatore misura in centimetri cubici la mescolanza di gas ed aria che attraversa la cassa.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Farmacologia della R. Università di Genova.

Riferiamo un' esperienza la quale dimostra che un cane tenuto in un ambiente dove penetra gas acetilene, muore molto più presto che non tenendolo chiuso nel medesimo ambiente con aria semplice per provocare l' asfissia.

Esp. 1^a. Si introduce nella cassa un cane del peso di 7000 g. e dopo due minuti incomincia ad arrivare l'acetilene: passa un litro di gas al minuto. Una quantità corrispondente di gas ed aria esce dall'apertura superiore che resta aperta. A 35 minuti il cane dà segni di soffrire, si lecca e si mostra irrequieto. Il numero delle respirazioni, che erano prima 18 al minuto, sono ora 30 ed irregolari. Poco dopo l'animale non si regge bene, barcolla e si sdraia. Dopo 42' fa 44 respirazioni al minuto profonde e difficili. Dopo 45' $R = 106$, il massimo di frequenza respiratoria osservata durante l'esperimento. Dopo 50' $R = 102$, dopo 55' $R = 44$, dopo 59' $R = 22$. Dopo un'ora cessa il respiro: passati due minuti dacchè non respira più, si toglie il cane dalla cassa, il cuore batte debolmente: subito dopo ha un profondo movimento respiratorio, ma il cuore cessa di battere poco dopo. In questa esperienza entrarono 25 litri di gas nella cassa.

Da questa esperienza risulta dunque che, quando va lentamente accumulandosi nell'atmosfera il gas acetilene, un cane muore in un' ora: ed al momento della morte l'aria in cui è rinchiuso contiene poco più di un quarto di questo gas. Dobbiamo però avvertire che non tutti i cani morirono nello stesso tempo. Se si ha cura di estrarli dall'ambiente inquinato dal gas e metterli nell'aria pura appena è cessato il respiro, possono restare ancora molte ore in vita.

Esp. 2.^a Introdotto nell'apparecchio un cane del peso di 5600 g. si fa passare del gas acetilene nella stessa quantità dell'esperienza antecedente. Dopo 15' l'animale si lamenta, è alquanto eccitato, ha la pupilla contratta e 20 respirazioni al minuto. Dopo 26' ha conati di vomito, dopo 35' le respirazioni sono 60 e vomita a più riprese fino a 42'. Poscia il respiro si fa difficile, di quando in quando l'animale allarga la bocca ed è abbattuto. Dopo 49' cessa il respiro. Si toglie il cane dalla cassa: il polso è impercettibile e l'animale insensibile. Due minuti dopo si sente distintamente il battito cardiaco. Dopo 54' sono ritornati i riflessi palpebrali e la sensibilità. Dopo 56' i respiri sono 48 ed i battiti cardiaci 152. Si tiene in osservazione un'ora, durante la quale la temperatura da 39.° si scende a 38.° 3 ed il polso si mantiene a 150, mentre la respirazione è distintamente a periodi. Dopo due ore il cane fu trovato morto.

Questo cane è morto due ore dopo che fu sottratto all'azione del gas acetilene. L'essere stato 11 minuti di meno del cane precedente nella cassa dove si faceva lentamente la mescolanza del gas coll'aria e l'aver respirato un'aria meno ricca di questo gas ha giovato all'animale, il quale, estratto dalla cassa appena era cessato il respiro già divenuto superficiale, riprese a respirare, ma è morto dopo due ore. Questo dimostra che si tratta di un gas, il quale non viene eliminato facilmente dall'organismo.

L'acetilene in piccole quantità produce delle alterazioni così profonde dell'organismo che ne segue in breve tempo la morte, anche quando si metta l'animale a respirare nuovamente nell'aria comune. Vedremo nella seguente esperienza che l'aggiunta di un quinto di acetilene all'aria atmosferica è sufficiente ad uccidere un cane.

Esp. 3°. Un cane del peso di 6700 g., con una temperatura di 39.°1, pulsazioni 38 e respiri 20 al minuto è messo nella cassa. Vi facciamo giungere contemporaneamente gas ed aria da due gazometri in modo che passano 700 c.c. di acetilene al minuto. Dopo 5' le respirazioni sono 17 ampie e profonde. Dopo 15' dà segni di irrequietezza, non si regge più bene, $R = 42$. Dopo 20' pare addormentato, dopo 41' cessa il passaggio del gas ma si lascia l'animale nella cassa: dopo 55' i respiri sono 70, profondi. Dopo 1 ora 19' il respiro è lentissimo e superficiale, appena 7 al minuto e ad intervalli: dopo 1 ora 20' cessa il respiro. Manca ogni traccia di movimenti convulsivi. Portato il cane fuori dell'apparecchio il cuore non batte più.

2. La morte dei cani per acetilene avviene molto più presto se facciamo *giungere il gas direttamente dal gazometro nei polmoni*. Il metodo che abbiamo tenuto consiste: nell'introdurre nella trachea del cane (vedi figura) una cannula a T la quale per le due aperture opposte comunica con la trachea e con due valvole di Müller e la branca di mezzo serve a lasciar passare l'acetilene proveniente da un gazometro o da un gazogeno. Un contatore messo sul prolungamento della valvola espiratoria, misura l'aria espirata, conoscendo per mezzo di un regolatore la quantità di acetilene che passa nell'unità di tempo, la differenza fra queste due quantità note, rappresenta l'aria inspirata: così è facile stabilire il rapporto fra l'aria e l'acetilene che arrivano ai polmoni.

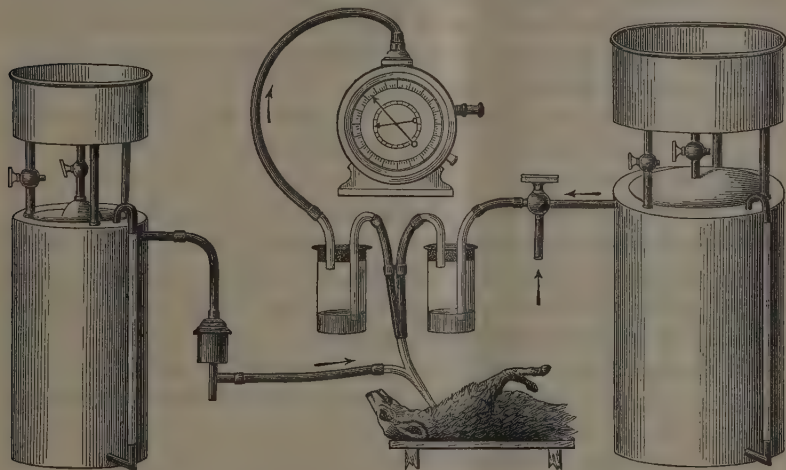
Contemporaneamente alla lettura del contatore, che si fa ogni minuto, si scrive sulla carta continua, messa in movimento da un apparecchio di orologeria: la pressione sanguigna, la respirazione toracica ed il tempo in minuti secondi. Questo apparecchio ha il vantaggio: di regolare a volontà il titolo delle mescolanze, di sospendere o riattivare il passaggio del gas, di prendere la pressione ed il respiro senza obbligare gli sperimentatori a rimanere nella stessa atmosfera dell'animale in esperienza.

Quando si trattava di studiare sui cani l'azione dell'*acetilene puro* non misto ad aria, bisognava evitare che dell'aria atmosferica entrasse nei polmoni. Per ottenere ciò, nell'apparecchio precedentemente descritto, abbiamo aggiunto alla valvola inspiratoria un tubo a due vie, una comunicante coll'aria atmosferica e l'altra con un grande gazometro pieno di acetilene, come si vede a destra della figura. Ad un momento dato si chiude l'accesso dell'aria e si apre quello dell'acetilene. Così le valvole di Müller continuano a funzionare, perchè il grande gazometro funziona da serbatoio, ed al polmone arriva acetilene puro da due vie: dalla cannula tracheale e dalla valvola inspiratoria.

Con questo metodo abbiamo fatte le seguenti esperienze:

Esp. 4°. Un cane del peso di 6300 g. è legato sull'apparecchio di contenzione, ha la carotide in comunicazione col manometro a mercurio, e la trachea in comunicazione colle valvole e col contatore, un esploratore a tamburo di Marey applicato attorno al torace serve per scrivere la respirazione. Il cane respira dapprima aria pura. Quando si fa respirare del gas acetilene puro si osserva subito dopo 8 secondi che la respirazione diviene

più lenta ma più profonda, che la pressione del sangue aumenta, che il tracciato del polso fa ampie oscillazioni. Dopo 30 secondi, il respiro si fa frequentissimo e superficiale, si manifesta un tetano inspiratorio ed il torace si dilata, poi cessa il respiro dopo il primo minuto: in questo frattempo il cuore acquista energia. Dopo la pressione diminuisce ed il polso diventa regolare. Alla fine del secondo minuto la pressione del sangue è sotto il normale e si riduce a zero alla fine del terzo minuto: il respiro non ha più ripreso.



APPARECCHIO PER LA RESPIRAZIONE DEL GAS ACETILENE.

Questa esperienza dimostra che l'acetilene non è inferiore a nessun altro gas velenoso per la sua azione rapidamente mortale.

Le mescolanze di acetilene con metà aria o con due terzi di aria sono pure mortali in brevissimo tempo.

Si riesce talvolta colla *respirazione artificiale*, quando da molto tempo sono cessati i movimenti respiratori, a ritornare in vita gli animali anche se il battito cardiaco è impercettibile.

Esp. 5^a. Un cane del peso di 17000 g. che respira in media tre litri e mezzo a quattro litri d'aria al minuto, riceve in una volta sola, durante 1 minuto, due litri di gas con un'eguale quantità d'aria. Il respiro cessa subito ed il cuore non si sente più battere. Si fa per cinque minuti una energica respirazione artificiale comprimendo il torace ed un forte massaggio sull'area cardiaca: dopo quattro minuti si sente distintamente il battito cardiaco e dopo cinque minuti compaiono le prime respirazioni volontarie. Ristabilitosi il cane ha servito allo studio delle alterazioni del sangue per acetilene.

Le mescolanze di gas con una quantità di aria superiore ai tre quarti sono ancora mortali per il cane.

Esp. 6^a. Un cane del peso di 3500 g. respira per 21 minuti gas ed aria nella proporzione di 500 c.c. di acetilene e 1500 c.c. di aria (un quarto di gas e tre quarti di aria). Durante questi 25 minuti la pressione va gradatamente diminuendo e il respiro si fa lento

e superficiale. Dopo 15 minuti succede il vomito, mentre il respiro e la pressione acqui- stano di forza. Cessato il vomito la respirazione diviene lenta, irregolare e poi cessa: il polso si fa frequente, la pressione discende a zero.

Per uccidere questo cane in 31 minuti si consumarono solo 13 litri di acetilene. Ma per avere un'idea della velenosità del gas, anche quando entra nei polmoni misto a molta aria, è d'uopo notare che dei 13 litri di gas impiegati è solo utilizzata quella parte di gas che entra nei polmoni durante l'atto respiratorio. Quella che giunge nella cannula durante l'espiazione va perduta, perchè è cacciata attraverso le valvole coll'aria espirata. Perciò la quantità di acetilene che giunge nei polmoni deve essere all'incirca la metà, ed è anche minore quella che, venuta a contatto del sangue, penetra nella corrente sanguigna.

Gréhant ⁽¹⁾ ha fatto alcune ricerche coll'acetilene sul sangue. Egli ha trovato che l'acetilene passa facilmente nel sangue, e conchiuse che esso è tossico quando se ne adopera una dose elevata, compresa fra 40 p. 100 e 79 p. 100. Queste nostre ricerche dimostrano che l'acetilene è assai più velenoso di quello che sia ora comunemente ammesso.

3. Sui mammiferi di minor mole si può studiare con maggior precisione l'azione tossica dell'acetilene, perchè si riesce a titolare meglio le mescolanze di gas ed aria in cui si introducono gli animali.

Esperienze sulle *Cavie*.

Una cavia del peso di 270 g. messa per controllo in un vaso contenente aria pura, chiuso ermeticamente, e della capacità di dieci litri può restare cinque o sei ore senza presentare fenomeni gravi di asfissia. Se si toglie quando il respiro è accelerato e sta per soccombere, si ristabilisce immediatamente.

Abbiamo fatto le esperienze coll'acetilene in una bottiglia della stessa capacità.

a. Introdotte le cavie nel *gas puro*, manifestano subito un respiro accelerato e cascano prive di movimento. Poscia il respiro diviene irregolare, superficiale, lento: poco dopo compaiono delle scosse muscolari prima al capo poi al tronco ed alle estremità; alcune volte queste scosse assumono la forma di movimenti convulsivi, tanto sono forti: il respiro reso difficile, cessa.

Tolte le cavie alla fine di questo periodo che ha la durata di 20 a 40 minuti il cuore batte, mancano i riflessi e la sensibilità. Portate all'aperto, non muoiono subito: ritornano i moti respiratori, qualche volta la sensibilità, ma poi peggiorano e cessano di vivere.

b. In un'atmosfera, *metà gas e metà aria*, le cavie presentano ancora gli stessi fenomeni colla differenza che il respiro cessa più tardi, e la vita non sempre si spegne quando sono portate nell'aria pura. In questa miscela

(1) N. Gréhant, *Sur la toxicité de l'acétylène*. Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1895, p. 564.

alcune cavie hanno resistito 45 minuti, altre meno. Quelle che hanno avuto un contatto più breve coll'acetilene si salvarono.

c. In una mescolanza di *due parti d'aria* ed *una parte d'acetilene* le cavie vivono un'ora circa. Tosto manifestano un respiro frequente, barcollano, cadono. Poi riacquistano i movimenti volontari, camminano trascinando gli arti posteriori, respirano frequentemente. Sopravviene un lento avvelenamento ed il respiro si fa superficiale, irregolare.

Tolte dal vaso in questo stato di estrema debolezza, si osserva che il cuore batte ancora e che il respiro si ravviva. Se l'avvelenamento non è grave alcune si rimettono, ma per la massima parte muoiono dopo due o tre ore.

d. Le cavie delle precedenti esperienze si trovavano in recipienti chiusi, ed i prodotti gazzosi delle combustioni organiche rendevano l'ambiente più tossico; ad evitare questa causa di errore abbiamo rinnovato continuamente il miscuglio di gas ed aria nel vaso col fare un'aspirazione per mezzo di una pompa. Sono mortali le mescolanze con metà gas e metà aria, se il passaggio dura tre quarti d'ora; se il gas si trova in quantità maggiore le cavie resistono meno. I fenomeni di avvelenamento sono eguali a quelli riferiti antecedentemente.

4. Esperienze sui *Topi*.

a. Introdotti i topi nell'acetilene puro cadono tosto, respirano a scatti, ed in tre minuti cessa ogni movimento. Estratti dal recipiente, non danno più segno di vita.

b. Nella mescolanza *metà acetilene* e *metà aria*, il topo tosto barcolla, non si regge bene, poi cade e le estremità paiono paralizzate. Aumenta di frequenza il respiro, la sensibilità al dolore si mantiene. Poi il topo entra in uno stato d'abbattimento ed il respiro si fa superficiale, lento, irregolare. A questo punto l'animale è insensibile, ma se viene tolto dall'acetilene si salva; il ritardo a levarlo fino alla cessazione del respiro è fatale.

c. Gli stessi fatti, ma più leggeri, si manifestano colle mescolanze di *un terzo di acetilene* e *due terzi di aria*. L'animale dopo tre quarti d'ora conserva la facoltà di fare dei movimenti passivi. Passata un'ora il respiro da frequente va rallentandosi continuamente, e malgrado continui a pulsare il cuore, difficilmente il topo si salva se ha respirato per un'ora in questo miscuglio di gas ed aria.

d. Messi i topi in un miscuglio di gas ed aria che continuamente si rinnova mediante un aspiratore, sopravvisserò quelli delle mescolanze inferiori al 50 p. 100 di acetilene, e solo quando il contatto col gas non superò la mezz'ora. In tale atmosfera la dispnea compare dopo cinque minuti ed il topo si mostra eccitato: poco dopo piega il capo, barcolla e cade. Poscia la respirazione si fa più superficiale e cessa. Tolto l'animale è insensibile: ma si ristabilisce, in pochi istanti ritorna la motilità e poi la sensibilità. Ma

se, cessato il respiro, si tarda un minuto o due a metterlo nell'aria pura, muore.

Se si mette a più riprese un topo nei miscugli di gas ed aria, esso acquista una certa *assuefazione*. Gli animali che non cedettero alle prime intossicazioni resistono di più ad ulteriori quantità del gas; muoiono però tutti e solo ritardano i fenomeni di avvelenamento.

5. Esperienze sui *Passeri*.

Gli uccelli sono assai sensibili all'acetilene muoiono tosto che sono introdotti nel gas puro.

Nelle mescolanze metà acetilene e metà aria i passeri resistono poco, e fin dai primi istanti presentano fenomeni di una grande intossicazione; il respiro fattosi lento cessa dopo quindici minuti.

In un'atmosfera di *un terzo di acetilene e due terzi d'aria*, gli uccelli mostrano bene i due periodi di eccitamento e di depressione. Per dieci minuti circa l'uccello vola o spicca dei salti, ed è vispo malgrado in ultimo non si regga bene ed il respiro sia affannoso: nel secondo tempo resta immobile ed il respiro si rallenta assai, ma diviene profondo. Quando è cessato il respiro non vale l'aria pura a ridonargli la vita.

Claude Bernard e Berthelot ⁽¹⁾ sperimentarono trenta anni or sono l'acetilene sui passeri; essi però non lo trovarono tossico, forse per la piccola quantità che avevano a loro disposizione. Anche Brociner ⁽²⁾ nel 1887 confermò che l'acetilene ha un'azione eccessivamente debole, non superiore a quella degli altri carburi d'idrogeno.

6. Esperienze sulle *Rane*, sui *Tritoni* e sulle *Lucertole*.

a. Basta introdurre le rane in una bottiglia chiusa riempita di *acqua satura di acetilene* ⁽³⁾, che subito fanno dei movimenti vivissimi di nuoto per un minuto, poi si fermano ed aprono con frequenza la bocca: tosto cessa ogni movimento dell'apparato ioideo e diminuisce gradatamente il battito cardiaco. Seguono tremiti muscolari che alcuna volta rassomigliano a convulsioni stricniche. Messe fuori dell'acqua in questo stato il battito cardiaco cessa dopo poco tempo. Se alla rana immersa in una bottiglia satura di acetilene si lascia respirare aria, essa vive più lungamente.

b. Le rane che si trovano in un'atmosfera di *acetilene puro* hanno un primo periodo di eccitamento con forti movimenti della respirazione e dopo uno di paralisi nel quale cessano i movimenti ed il battito cardiaco si rallenta. Tolta la rana dopo cinque minuti, essa è insensibile: il cuore

(1) Cl. Bernard et Berthelot, Comptes rendus 1865 pag. 566. Vol. IV.

(2) Brociner, Annales d'Hygiène et de Médecine légale, 1887, pag. 454.

(3) Agitata ripetutamente dell'acqua comune alla temperatura ambiente di 18° a 20° con dell'acetilene puro, abbiamo trovato che essa scioglie all'incirca metà il suo volume di gas.

qualche volta batte ancora, ma cessa poco dopo. Abbiamo veduto morire delle rane che stettero un solo minuto nell'acetilene puro.

c. Le rane introdotte in un atmosfera *metà acetilene* e *metà aria* muoiono in tre ore circa. Fin dai primi istanti esse sono eccitate, hanno movimenti respiratori più forti, poi meno e restano immobili in uno stato paralitico, in fine scompare ogni traccia di battito cardiaco.

d. In un'atmosfera di *due parti d'aria* ed *una di acetilene* le rane muoiono in sei ore; conservano però per molto tempo la facoltà di respirare, di muoversi e di spiccare salti.

Tutte le rane che abbiamo tenuto nelle mescolanze di gas ed aria morirono.

Più resistenti delle rane sono i tritoni ed anche le lucertole. Questi animali non mostrano un periodo netto di eccitamento; subito si nota che aprono la bocca, che si contorcono e poi sopravviene l'immobilità e dopo mezz'ora paiono morti. Se vengono tolti dalle diverse mescolanze di acetilene qualcheduno sopravvive. Morirono quelli che furono lasciati per un'ora in contatto del gas.

Dalle esperienze che abbiamo fatto risulta dunque che l'acetilene è un gas dotato di un potere tossico considerevole. Bastano piccole quantità per mettere in pericolo la vita degli animali. Mezzo litro di gas respirato solo, e di seguito, dà in pochi secondi gravi fenomeni di avvelenamento nei cani. Solo con una respirazione artificiale energica si possono salvare gli animali. Le mescolanze di gas ed aria al 20 p. 100 sono sempre mortali, quando agiscono per un'ora. Nell'avvelenamento lento le alterazioni sono così gravi che gli animali soccombono anche quando trasportati all'aria libera paiono ristabiliti. Si nota una certa assuefazione alle piccole quantità di gas, ma è sempre piccola la quantità che riesce mortale. Le grandi dosi agiscono prevalentemente sulla funzione respiratoria. Le piccole dosi mostrano distinto un primo periodo di eccitamento ed un secondo di paralisi, durante il quale la funzione cardiaca e quella respiratoria si affievoliscono. Prevalgono i fenomeni di paralisi e gli animali muoiono senza convulsioni.

Il meccanismo d'azione dell'acetilene sarà oggetto di una prossima Nota.

PERSONALE ACCADEMICO

Pervenne all'Accademia la dolorosa notizia della morte del suo Socio straniero MAURIZIO SCHIFF, mancato ai vivi il 6 ottobre 1896; apparteneva il defunto Socio all'Accademia sino dal 4 agosto 1892.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 1° novembre 1896.

F. BRIOSCHI Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulle equazioni modulari.* Nota del Socio F. BRIOSCHI.

1°. In una Comunicazione, collo stesso titolo, da me presentata all'Accademia nel settembre dell'anno 1893, io osservava che dalle funzioni di $p(u)$ indicate da Halphen nel suo *Traité des fonctions elliptiques* (vol. I, pag. 96) con

$$\psi_2(u), \psi_3(u), \psi_4(u)$$

ottennevasi la relazione:

$$p(u) = \frac{1}{12\psi_2^4\psi_3^2} \left[(\psi_4 + \psi_2^5)^2 + 4\psi_2^2\psi_3^3 \right]$$

e quindi ponendo (1):

$$\psi_3 = h^{\frac{1}{3}}\psi_2^{\frac{8}{3}} \quad \psi_4 = k\psi_2^5$$

risultava:

$$(1) \quad p(u) = \frac{1}{12}q \left[(k+1)^2 + 4h \right]$$

essendo:

$$q = \frac{\psi_2^6}{\psi_3^2} = \left(\frac{\psi_2}{h} \right)^{\frac{2}{3}}$$

(1) Le lettere h, k sostituiscono le x, y di Halphen.

Che inoltre nella formola di moltiplicazione (pag. 100):

$$(2) \quad p(mu) = p(u) - \varrho h^{\frac{2}{3}} \frac{\gamma_{m+1} \gamma_{m-1}}{\gamma_m^2}$$

essendo:

$$\gamma_2 = 1 \quad \gamma_3 = h^{\frac{1}{3}} \quad \gamma_4 = k$$

e le $\gamma_5, \gamma_6 \dots$ funzioni di γ_3, γ_4 , ossia di h, k ; le $p(u), p(2u), p(3u) \dots$ si ponno esprimere in funzione di ϱ, h, k .

In quella stessa Comunicazione osservava ancora come gli invarianti g_2, g_3 , ed il discriminante:

$$\delta = g_2^3 - 27 g_3^2$$

potevano esprimersi in funzione di ϱ, h, k ; essendo per esempio:

$$(3) \quad \delta = -\varrho^6 h^3 [k(k+1)^3 + 8h(k+1)^2 + 16h^2 - 36hk - 9h]$$

e che infine nella ipotesi di

$$u = v = \frac{2\omega}{n}$$

risultando:

$$\gamma_n = 0$$

cioè una ulteriore relazione fra h, k ; conseguiva che fra una funzione qualsivoglia delle $p(v), p(2v) \dots$; le g_2, g_3 ; o le g_2, δ ; oppure le g_3, δ ; e la $\gamma_n = 0$, potevansi eliminare le quantità ϱ, h, k .

Così ad esempio per $n = 5$, siccome la equazione $\gamma_5 = 0$ dà:

$$h = k$$

quindi:

$$p(v) = \frac{\varrho}{12} (k^2 + 6k + 1)$$

$$p(2v) = \frac{\varrho}{12} (k^2 - 6k + 1)$$

e:

$$p(v) - p(2v) = \varrho k$$

inoltre:

$$g_2 = \frac{\varrho^2}{12} [k^4 + 12k^3 + 14k^2 - 12k + 1]$$

$$\delta = -\varrho^6 k^5 (k^2 + 11k - 1);$$

ponendo:

$$\frac{\delta}{[p(v) - p(2v)]^6} = \xi$$

sarà:

$$\xi = -\frac{1}{k}(k^2 + 11k - 1)$$

quindi:

$$\xi^2 + 10\xi + 5 = \frac{1}{k^2}[k^4 + 12k^3 + 14k^2 - 12k + 1]$$

e:

$$\delta = \varrho^6 k^6 \xi, \quad \frac{1}{k^2} = \varrho^2 \left(\frac{\xi}{\delta} \right)^{\frac{1}{3}}$$

da cui:

$$\xi^2 + 10\xi - 12 \frac{\varrho^2}{\delta^{\frac{1}{3}}} \xi^{\frac{1}{3}} + 5 = 0$$

nota equazione modulare per la trasformazione del quinto ordine.

2°. Se non che la equazione $\gamma_n = 0$ la quale anche pel caso di $n = 6$ darebbe:

$$h = k(1 - k)$$

pei casi successivi condurrebbe ad equazioni dei gradi 2°, 3° ... in h , e quindi la eliminazione presenta difficoltà non lievi.

Il sig. Greenhill, nel suo interessante lavoro, *Pseudo-Elliptic Integrals and their Dynamical Applications* (1) le ha d'assai diminuite sostituendo ad h e k funzioni di due nuove quantità per le quali la equazione $\gamma_n = 0$ si abbassa di grado.

Ora, supposto che per questa via dai valori di $p(v)$, $p(2v)$... e da quello di δ si elimini ϱ ed una di quelle quantità, si otterranno per $p(v)$, $p(2v)$... espressioni formate con una sola indeterminata. D'altra parte le $p(v)$, $p(2v)$..., come è noto, sono radici di una equazione, di cui il polinomio primo membro figura nella formola di trasformazione. È evidente che la ricerca del valore della indeterminata in funzione degli invarianti di quel polinomio equivale alla risoluzione della menzionata equazione, equazione risolubile per radicali, qualunque ne sia il grado, perchè Abelianiana.

Considereremo nei paragrafi seguenti i tre casi di $n = 7$, $n = 9$, $n = 13$; nel primo la equazione risultando del 3° grado l'unico invariante è il discriminante Δ ; nel secondo la equazione è del 4° grado e si hanno i due invarianti A , B quadratico e cubico; infine nel terzo la equazione è del grado 6° e si hanno gli invarianti A , L , M , R dei gradi 2°, 4°, 6°, 15° ed il discriminante Δ .

3°. Sia $n = 7$, si ha:

$$\gamma_7 = k^2 - hk + k^3$$

(1) Proceedings of the London Mathematical Society, Vol. XXV, 1893, 1894. Vedi anche dello stesso autore, *The Transformation and Division of Elliptic Functions*. Proceedings, Vol. XXVII, 1896.

la quale, ponendo col sig. Greenhill:

$$h = k(1 - q)$$

dà per h e k i valori:

$$k = q(1 - q) \quad h = q(1 - q)^2$$

Sostituiti questi valori nella espressione (3) di δ , si ottiene:

$$\delta = q^6 q^7 (1 - q^7) [q^3 + 5q^2 - 8q + 1]$$

ma dalla formola (2) si ha:

$$A = [p(v) - p(2v)]^2 [p(2v) - p(3v)]^2 [p(3v) - p(v)]^2 = q^6 h^2 k^2 (k - h)^2$$

quindi:

$$A = q^6 q^8 (1 - q)^8$$

e:

$$\frac{\delta}{A} = \frac{q^3 + 5q^2 - 8q + 1}{q(1 - q)}$$

Indico con ξ il secondo membro e:

$$2\varepsilon + 1 = \sqrt{-3}$$

inoltre:

$$\xi + 8 + 3\varepsilon = \alpha^3 \quad \xi + 8 + 3\varepsilon^2 = \beta^3$$

si otterranno le:

$$\alpha^3 = \frac{(\varepsilon q + 1)^3}{q(1 - q)} \quad \beta^3 = \frac{(\varepsilon^2 q + 1)^3}{q(1 - q)}$$

da cui:

$$q = -\frac{\alpha - \beta}{\varepsilon^2 \alpha - \varepsilon \beta}$$

Per questo valore di q i valori di $p(v)$, $p(2v)$, $p(3v)$ diventano:

$$p(v) = -a_1 + \frac{1}{3} A^{\frac{1}{6}} (\alpha + \beta)$$

$$p(2v) = -a_1 + \frac{1}{3} A^{\frac{1}{6}} (\varepsilon^2 \alpha + \varepsilon \beta)$$

$$p(3v) = -a_1 + \frac{1}{3} A^{\frac{1}{6}} (\varepsilon \alpha + \varepsilon^2 \beta)$$

essendo:

$$a_1 = -\frac{1}{12} A^{\frac{1}{6}} (\xi^2 + 13\xi + 49)^{\frac{2}{3}}$$

od anche:

$$a_1 = -\frac{1}{12} A^{\frac{1}{6}} \alpha^2 \beta^2$$

Nella trasformazione delle funzioni ellittiche del 7° ordine, se indicando con $\bar{\delta}$ il valore di δ trasformato, si pone:

$$z = \left(\frac{\bar{\delta}}{\delta} \right)^{\frac{1}{24}}$$

si ha:

$$\xi = z^4$$

quindi i valori di $p(v)$, $p(2v)$, $p(3v)$ possono esprimersi per δ e z .

Si possono porre a confronto questi valori con quelli dati da Halphen al Capitolo 2° (pag. 60) vol. 3°.

4°. Consideriamo in secondo luogo il caso di $n=9$. La equazione $\gamma_9 = 0$ dà:

$$k^3(k-h-k^2) - (k-h)^3 = 0$$

la quale ponendo come sopra:

$$k-h = kq \quad \text{inoltre} \quad q-k = \frac{q^2}{p}$$

riducesi alla:

$$k = pq$$

quindi:

$$q = p(1-p) \quad k = p^2(1-p) \quad h = p^2(1-p)(1-p+p^2)$$

Dalla equazione (3) per questi valori si ottiene:

$$\delta = q^6 p^{10} (1-p)^{10} (1-p+p^2)^3 \xi$$

posto (1):

$$\xi = -\frac{p^3 - 6p^2 + 3p + 1}{p(1-p)}$$

ed in conseguenza:

$$\xi^2 + 9\xi + 27 = \frac{(1-p+p^2)^3}{p^2(1-p)^2}$$

Si indichino con α^3 , β^3 le espressioni:

$$\xi + 6 + 3\varepsilon = \alpha^3 \quad , \quad \xi + 6 + 3\varepsilon^2 = \beta^3$$

$$2\varepsilon + 1 = \sqrt{-3}$$

ponendo nelle medesime il valore superiore di ξ si deducono le:

$$\alpha^3 = -\frac{(\varepsilon^2 p + 1)^3}{p(1-p)} \quad , \quad \beta^3 = -\frac{(\varepsilon p + 1)^3}{p(1-p)}$$

(1) Nella corrispondente formola del sig. Greenhill (pag. 233) vi è un lieve errore di calcolo.

da cui:

$$p = -\frac{\alpha - \beta}{\varepsilon\alpha - \varepsilon^2\beta}$$

od anche:

$$p = \frac{1}{3} [\alpha\beta(\varepsilon\alpha + \alpha^2\beta) + \xi + 6]$$

I valori degli invarianti quadratico e cubico, e del discriminante della equazione le radici della quale sono le $p(v)$, $p(2v)$... si possono così rappresentare:

$$4^3 \cdot \mathcal{A}^{\frac{1}{2}} = \frac{\delta}{\xi}$$

$$\frac{A}{\mathcal{A}^{\frac{1}{3}}} = -\frac{4}{3^3} \cdot \alpha\beta \quad , \quad \frac{B}{\mathcal{A}^{\frac{1}{2}}} = -\frac{1}{9^3} (\alpha^3 + \beta^3)$$

notando essere:

$$\alpha^3 \beta^3 = \xi^2 + 9\xi + 27 \quad \alpha^3 + \beta^3 = 2\xi + 9$$

I valori delle radici $p(v)$, $p(2v)$... in funzione di ξ , δ , sono

$$p(v) = -a_1 + \frac{\sigma}{12} [4\alpha\beta(\varepsilon^2\alpha + \varepsilon\beta) + \xi + 6]$$

$$p(2v) = -a_1 + \frac{\sigma}{12} [4\alpha\beta(\varepsilon\alpha + \varepsilon^2\beta) + \xi + 6]$$

$$p(3v) = -a_1 - \frac{\sigma}{4} (\xi + 6)$$

$$p(4v) = -a_1 + \frac{\sigma}{12} [4\alpha\beta(\alpha + \beta) + \xi + 6]$$

nelle quali

$$\sigma = \left(\frac{\delta}{\xi}\right)^{\frac{1}{6}} \frac{1}{\alpha^{\frac{1}{2}} \beta^{\frac{1}{2}}}$$

ed:

$$a_1 = -\frac{\sigma}{12} \alpha^3 \beta^3$$

Il valore di

$$p(3v) = p\left(\frac{2\omega}{3}\right)$$

per quello di a_1 diventa:

$$p(3v) = \frac{\sigma}{12} (\xi + 3)^2$$

ed essendo, come è noto:

$$p^4(3v) - \frac{1}{2} g_2 p^2(3v) - g_3 p(3v) - \frac{1}{3 \cdot 4^3} g_2^2 = 0$$

la equazione è soddisfatta dai valori:

$$3.4 \frac{g_2}{\sigma^2} = (\xi + 3) [(\xi + 3)^3 - 3.8]$$

$$8.3^3 \frac{g_3}{\sigma^3} = -(\xi + 3)^6 + 3^2.4.(\xi + 3)^3 - 8.3^3$$

come appunto dà la trasformazione del sesto ordine ⁽¹⁾.

Notiamo infine che le radici $p(v)$, $p(2v)$... possono anche esprimersi in funzione di A, B, A ; in quanto che:

$$\alpha^3 = \frac{3\sqrt{-3}}{2A^{\frac{1}{2}}} (A^{\frac{1}{2}} + 3\sqrt{-3}.B) \quad \beta^3 = -\frac{3\sqrt{-3}}{2A^{\frac{1}{2}}} (A^{\frac{1}{2}} - 3\sqrt{-3}.B)$$

$$\xi + 6 = \frac{3}{2A^{\frac{1}{2}}} (A^{\frac{1}{2}} - 9B) \quad \sigma = \frac{2^{\frac{5}{3}}}{3^{\frac{3}{2}}} \frac{A^{\frac{1}{4}}}{A^{\frac{1}{2}}}$$

e così anche i valori di g_2, g_3 .

5°. Passiamo da ultimo al caso di $n = 13$. Ponendo come nei casi precedenti

$$k - h = kq, \quad q - k = \frac{q^2}{p}$$

ed introducendo una nuova quantità r legata alle altre dalla relazione:

$$q = r(p - 1)$$

la condizione $\gamma_{13} = 0$, come ha dimostrato il sig. Greenhill, si riduce alla

$$P^2 - tP - 1 = 0$$

nella quale:

$$P = \frac{p + r}{r(r + 1)} \quad t = \frac{1 + 2r - r^2 - r^3}{r(r + 1)}$$

Il valore di δ calcolato colla formola (3) ha questa semplice forma:

$$\delta = \sigma^2 P^2 \xi$$

nella quale:

$$\sigma = q^3 \frac{k^2 q^4}{r^4}, \quad \xi = t - 3$$

Anche in questo caso, posto:

$$\alpha^3 = \xi + 4 + 3\varepsilon, \quad \beta^3 = \xi + 4 + 3\varepsilon^2$$

ottiensi:

$$r = \frac{\alpha - \beta}{\varepsilon\alpha - \varepsilon^2\beta}$$

$$\alpha^3\beta^3 = \xi^2 + 5\xi + 13, \quad \alpha^3 + \beta^3 = 2\xi + 5$$

(1) Kiepert, Math. Annalen, XXXII, pag. 66.

ed i valori delle radici $p(v)$, $p(2v)$... in funzione di ξ , δ raggruppati convenientemente sono:

$$p(v) = -a_1 + \frac{1}{2 \cdot 3^2} \left(\frac{\delta}{\xi} \right)^{\frac{1}{6}} [b^3 c + (b - c) \sqrt{-3} \cdot T]$$

$$p(3v) = -a_1 + \frac{1}{2 \cdot 3^2} \left(\frac{\delta}{\xi} \right)^{\frac{1}{6}} [c^3 a + (c - a) \sqrt{-3} \cdot T]$$

$$p(4v) = -a_1 + \frac{1}{2 \cdot 3^2} \left(\frac{\delta}{\xi} \right)^{\frac{1}{6}} [a^3 b + (a - b) \sqrt{-3} \cdot T]$$

$$p(5v) = -a_1 + \frac{1}{2 \cdot 3^2} \left(\frac{\delta}{\xi} \right)^{\frac{1}{6}} [-b^3 c + (b - c) \sqrt{-3} T]$$

$$p(2v) = -a_1 + \frac{1}{2 \cdot 3^2} \left(\frac{\delta}{\xi} \right)^{\frac{1}{6}} [-c^3 a + (c - a) \sqrt{-3} T]$$

$$p(6v) = -a_1 + \frac{1}{2 \cdot 3^2} \left(\frac{\delta}{\xi} \right)^{\frac{1}{6}} [-a^3 b + (a - b) \sqrt{-3} T]$$

nelle quali:

$$a = \varepsilon^2 \alpha - \varepsilon \beta, \quad b = \varepsilon \alpha - \varepsilon^2 \beta, \quad c = \alpha - \beta$$

e:

$$T = \sqrt{t^2 + 4} = (\xi^2 + 6\xi + 13)^{\frac{1}{2}}$$

infine:

$$a_1 = -\frac{1}{12} \left(\frac{\delta}{\xi} \right)^{\frac{1}{6}} \alpha^2 \beta^2 T$$

Quanto agli invarianti A , L , M , R dei gradi 2° , 4° , 6° , 15° ed al discriminante Δ , si ottengono i seguenti valori:

$$-3 \cdot 5 \cdot 8 \cdot \frac{A}{\Delta^{\frac{1}{5}}} = 3\xi^2 + 16\xi + 36$$

$$-3^2 \cdot \frac{L}{\Delta^{\frac{2}{5}}} = \xi^2 + 6\xi + 15$$

$$4 \cdot 3^3 \cdot \frac{M}{\Delta^{\frac{3}{5}}} = 4\xi^3 + 4 \cdot 3^2 \cdot \xi^2 + 13 \cdot 3^3 \cdot \xi + 2 \cdot 3^4$$

$$-\frac{R}{\Delta^{\frac{3}{5}}} = \alpha^3 \beta^3 (\alpha^3 + \beta^3) t T$$

da ultimo:

$$\Delta^{\frac{1}{5}} = \frac{\delta}{\xi}$$

La eliminazione di ξ fra i valori dei primi tre invarianti conduce a due relazioni di condizione fra gli invarianti di questa speciale equazione Abeliana.

Astronomia. — *Sulle osservazioni solari fatte al R. Osservatorio del Collegio Romano durante il 2° trimestre del 1896.*
Nota del Socio P. TACCHINI.

Ho l'onore di presentare all'Accademia i risultati delle osservazioni solari fatte sulle macchie, facole e protuberanze solari nel 2° trimestre dell'anno corrente. La stagione fu favorevole e si ebbe un buon numero di giorni di osservazioni in ciascun mese come nel trimestre precedente. Per le macchie e per le facole i risultati sono riuniti nel seguente specchietto:

1896

MESI	Numero dei giorni di osservazione	Frequenza delle macchie	Frequenza dei fori	Frequenza delle M+F	Frequenza dei giorni senza M+F	Frequenza dei giorni con soli fori	Frequenza dei gruppi	Media estensione delle macchie	Media estensione delle facole
Aprile . . .	23	4,65	6,22	10,87	0,17	0,00	2,74	84,30	77,39
Maggio . .	24	2,21	2,96	5,17	0,17	0,00	1,50	16,42	59,35
Giugno. . .	28	5,82	7,21	13,03	0,00	0,00	2,57	52,86	51,96
Trimestre. .	75	4,31	5,55	9,86	0,11	0,00	2,28	35,51	62,16

Continuò la diminuzione nel fenomeno delle macchie, che risultano minori in numero ed in estensione in confronto al trimestre precedente, oltrechè si ebbero diversi giorni senza macchie. È notevole il minimo secondario del mese di Maggio, seguito da un massimo in Giugno paragonabile al massimo secondario del Febbraio.

Fu poca la differenza nella estensione delle facole colla precedente serie. Le osservazioni furono fatte da me per giorni 67 e per 8 dall'assistente sig. Palazzo. Per le protuberanze abbiamo ottenuto i dati seguenti:

1896

MESI	Numero dei giorni di osservazione	Medio numero delle protuberanze per giorno	Media altezza per giorno	Estensione media	Media delle massime altezze	Massima altezza osservata
Aprile . . .	23	3,26	35,0	1,5	36,2	60"
Maggio . .	24	4,08	36,7	1,8	48,8	86
Giugno . .	24	4,67	37,3	1,6	46,3	68
Trimestre .	71	4,01	35,7	1,6	43,8	86

Nelle protuberanze solari, come per le macchie, ebbe luogo una diminuzione, così che le medie risultano tutte inferiori a quelle del trimestre precedente. Nell'Aprile si ebbe un minimo secondario e in questo mese figura anche un giorno senza protuberanza. Le osservazioni furono eseguite da me in 63 giorni e in 8 dall'assistente sig. prof. Palazzo.

Astronomia. — *Sulla distribuzione in latitudine dei fenomeni solari osservati al R. Osservatorio del Collegio Romano nel 2° trimestre del 1896.* Nota del Socio P. TACCHINI.

Dalle latitudini calcolate per ciascuna delle protuberanze osservate in 71 giorni e per i gruppi delle macchie e delle facole in giorni 75, ricavai i seguenti dati per la frequenza relativa ai diversi fenomeni in ciascuna zona dei due emisferi solari:

2° trimestre 1896.

Latitudine	Protuberanze	Facole	Macchie
90° + 80°	0,007		
80 + 70	0,000		
	0,003	0,004	
60 + 50	0,036	0,004	
50 + 40	0,085	0,000	
40 + 30	0,134	0,009	
30 + 20	0,105	0,079	0,000
20 + 10	0,085	0,123	0,245
10 . 0	0,046	0,109	0,143
			0,388
0 — 10	0,036	0,157	0,163
10 — 20	0,101	0,267	0,347
20 — 30	0,092	0,205	0,102
30 — 40	0,098	0,035	
40 — 50	0,105	0,004	
50 — 60	0,043	0,004	
60 — 70	0,007	0,000	
70 — 80	0,010		
80 — 90	0,007		

Come nel precedente trimestre, le macchie furono più frequenti nelle zone australi e continuarono a presentare i due massimi di frequenza nelle zone ($\pm 10^\circ \pm 20^\circ$), cioè nelle stesse zone dei massimi delle facole. Le macchie non oltrepassarono, come nella precedente serie, la latitudine di 20 gradi nell'emisfero nord e di 30 in quello sud.

Le facole, come le macchie, furono assai più numerose nelle zone australi, ma si estesero a latitudini più elevate anche in confronto del trimestre

precedente; però la zona equatoriale di grande frequenza si conservò la stessa per mese e trimestre, cioè da 0° a $\pm 30^\circ$, e le facole presentano egualmente due massimi di frequenza nelle zone ($\pm 10^\circ \pm 20^\circ$). La frequenza delle protuberanze per zone risulta eguale nei due emisferi, come nel trimestre precedente. Le protuberanze continuarono a presentarsi sempre numerose dall'equatore fino a $\pm 50^\circ$, mentre furono assai scarse o mancarono alle latitudini più elevate.

Nessuna eruzione metallica fu osservata in questo trimestre, nè protuberanza alcuna degna di menzione speciale.

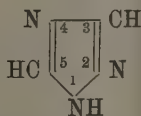
Matematica. — *Sulla successiva proiezione di una varietà quadratica su sè stessa.* Nota di A. DEL RE, presentata dal Socio F. SIACCI.

Fisica. — *Descrizione di alcuni semplici apparecchi per la determinazione del peso molecolare dei corpi in soluzione diluita.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio BLASERNA.

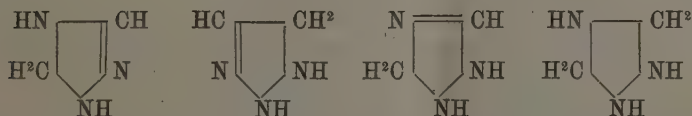
Queste due Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'idrogenazione dei pirrodiazoli(2.4).* Nota preliminare di A. ANDREOCCI e di N. CASTORO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

L'addizione di due o di quattro atomi d'idrogeno all'anello del pirrodiazolo(2.4)



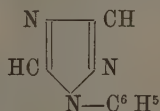
in teoria, conduce a tre *pirrodiazoline* oppure ad una *pirrodiazolidina*



tutte ipotetiche, delle quali non si conoscono neppure i derivati, soltanto si possono considerare come biidro-pirrodiazoli i pirrodiazoloni, e come te-

traidro gli urazoli, quando si attribuisce loro la tautomera forma carbonilica in luogo di quella ossidrilica.

Uno di noi fece alcune ricerche sulla riduzione dei pirrodiazoloni: così distillando con polvere di zinco il fenil(1)metil(3)pirrodiazolone(5) ottenne anche una sostanza ⁽¹⁾ che dava la reazione di Knorr delle pirrazoline ⁽²⁾ come se fosse la corrispondente pirrodiazolina, però essendo in piccola quantità non riuscì ad isolarla; idrogenando il fenil(1)metil(2)pirrodiazolone(5) con sodio ed alcool ottenne i prodotti di spezzamento della molecola, cioè *anilina e metilammina* ⁽³⁾; e con il pentasolfuro di fosforo passò dai pirrodiazoloni ai pirrodiazoli ⁽⁴⁾. Ora noi abbiamo ripreso lo studio dell'idrogenazione dei pirrodiazoli, e comunichiamo i risultati ottenuti dall'azione del sodio ed alcool etilico sul fenil(1)pirrodiazolo(2. 4)



Gr. 20 del detto pirrodiazolo sciolto in un litro di alcool assoluto fu fatto reagire con 50 gr. di sodio, in apparecchio a ricadere comunicante con un tubo raffreddato con acqua e neve, e con due apparecchi ad assorbimento contenenti ac. cloridrico diluito. La reazione, incominciata a temperatura ordinaria, proseguì con quella di ebollizione dell'alcool pel calore sviluppatosi. Per evaporazione a b. m. delle acque acide contenute negli apparecchi di assorbimento si ottenne un cloridrato, cristallino, incolore, volatile completamente senza annerire, che dava con potassa e cloroformio intensissima la reazione di W. Hofmann delle ammine primarie; ed analizzato, allo stato di cloroplatinato, risultò un miscuglio di cloridrati di metilammina e di ammoniaca ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ A. Andreocci, Istituto chimico della R. Università di Roma. *Ricerche eseguite nell'anno scolastico 1890-91*, p. 418.

⁽²⁾ Liebig's Annalen CCXXXVIII, p. 148; Berl. Berich. XXVI, p. 100.

⁽³⁾ Loco citato, pag. 438.

⁽⁴⁾ L'Andreocci generalizzò l'azione riducente del pentasolfuro di fosforo estendendola ai pirrazoloni(5) di Knorr (Rend. R. Acc. dei Lincei. Seduta 5 aprile 1891, vol. VII, p. 269); più tardi fu applicata da L. Knorr e P. Dunden (Berl. Berich. XXV, 766; XXVI, 103) per trasformare un pirrazolidone nel corrispondente pirrazolo; da O. Widman (Berl. Berich. XXVI, 2615), da By George Yonng (Journ. Chem. Society, LXVII-LXVIII, p. 1063) per trasformare i pirrodiazoloni(3) in pirrodiazoli; e da G. Pellizzari per convertire l'urazolo in pirrodiazolo (Gazz. chim. ital. 1894, vol. I, pag. 508).

⁽⁵⁾ Gr. 0,4112 di cloroplatinato danno gr. 0,1743 di platino.

Calcolato per		trovato
$\text{H}^2 \text{Pt Cl}^2 (\text{NH}^2\text{-CH}^2)^2$	$\text{H}^2 \text{Pt Cl}^2 (\text{NH}^2)^2$	
Pt 41,29	43,91	42,39

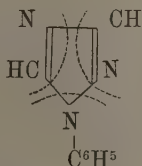
Nel tubo raffreddato con neve, si trovò un po' di alcool che teneva sciolte le suddette basi, ma non si potè riscontrare nemmeno una traccia di benzolo. La soluzione alcoolica fu concentrata per distillazione, e ridistillata, dopo aver aggiunto 400 c. m. c. di acqua, per iscacciare le basi volatili e la più gran parte dell'alcool.

I distillati riuniti, saturati con acido cloridrico e portati a secco a b. m. lasciano un residuo leggermente colorato, il quale sottoposto alla cristallizzazione frazionata, in un miscuglio di alcool ed acqua, fornì due prime frazioni che davano debolissima la reazione di Hofmann, ed all'analisi valori molto vicini a quelli calcolati per il cloruro di ammonio (¹). Le altre frazioni erano un miscuglio di cloridrati di ammoniaca, di metilammina e di anilina.

Ricerchammo, con risultati negativi, pure la dimetilammina.

Il liquido bruno, rimasto nel pallone ove si fece l'idrogenazione, svaporato a b. m. si divise in due strati; uno acquoso, giallognolo, che acidificato restò limpido svolgendo un leggero odore di acido cianidrico; l'altro oleoso, bruno, che estratto con etere si separò immediatamente da un composto sodico nero e catramoso, e poi distillato frazionatamente, risultò costituito da un miscuglio di anilina, di fenil (1) pirrodiazolo inalterato e di una sostanza, che dà intensissima la reazione colorata delle pirrazoline. Separammo l'anilina coll'acido acetico glaciale, trasformandola così in acetalinide ed approfittando poi della sua solubilità nell'acqua bollente. Cercammo di purificare la creduta pirrodiazolina, rinvenuta nelle ultime frazioni e nel residuo della distillazione, ma ancora non siamo riusciti ad averla sufficientemente pura per essere analizzata.

Da queste ricerche preliminari sulla idrogenazione del fenil(1)pirrodiazolo(2.4) con alcool e sodio, possiamo concludere che l'anello si spezza nel modo indicato dal seguente schema:



probabilmente per due reazioni diverse.

(¹) I Frazione . . . gr. 0,0781 danno di Ag Cl gr. 0,2082

II " . . . " 0,1302 " " " 0,3456

calcolato per NH⁺ Cl

trovato	
I	II
65,94	65,64

Cl 66,27

1^a Per idrogenazione completa, ed allora si scinde in due molecole di metilammina ed una d'anilina.

2^a Per idrogenazione parziale ed azione dell'alcoolato sodico, in due molecole di cianuro sodico od i suoi prodotti di successiva trasformazione, ed in una molecola d'anilina. Siccome la quantità di ammoniaca, molto superiore a quella della metilammina, non si può attribuire che in piccola parte alla produzione delle materie catramose, si deve ritenere che la seconda reazione sia la predominante, anche per il fatto, che mentre negli apparecchi di assorbimento si arrestano quasi parti uguali di ammoniaca e metilammina, nelle basi trascinate dal vapor d'alcool e poi d'acqua sono invece costituite essenzialmente di ammoniaca con piccole quantità di metilammina, come se l'ammoniaca si fosse generata per una reazione secondaria succeduta a quella idrogenante del sodio.

La sostanza, che abbiamo qualche ragione per ritenerla una fenilpirrodiazolina, bolle ad una temperatura più alta del fenilpirrodiazolo, il che sarebbe in armonia con le pirrazoline, che generalmente hanno un punto d'ebollizione superiore ai corrispondenti pirrazoli.

Uno di noi (Andreocci) intende riservarsi lo studio dell'idrogenazione nella classe del pirrodiazolo(2. 4) con vari riducenti, nell'intento d'isolare e studiare qualche rappresentante delle serie azoliniche, e di avere un certo numero di fatti onde confrontare il comportamento dell'anello pirrodiazolico con quello del pirrazolo, che fu pregevolmente illustrato dal prof. Balbiano nella sua Memoria: *Sulle relazioni fra pirrazolo, pirrolo e piridina*, pubblicata negli Atti della R. Accademia dei Lincei.

Chimica agraria. — *Sulla denitrificazione* (¹). Nota di G. AMPOLA ed E. GARINO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

La profonda ossidazione dei composti organici e minerali azotati che si trovano nel suolo, è stata da parecchi anni argomento di studio indefesso di chimici e batteriologi. Si era tentato di spiegare questo fenomeno, detto nitrificazione, per mezzo di processi chimici semplici, ma per ottenere in tale modo la trasformazione dei composti azotati in acido nitrico, occorrono o temperature elevate, o reazioni energiche, che certamente non intervengono nei fenomeni di ossidazione che si compiono nel terreno.

Dopoche Pasteur ebbe dimostrato quanta parte prendono i microrganismi nella trasformazione della materia, parecchi autori riuscirono a dare le prove sperimentali che la nitrificazione si compie pure per l'azione di germi micro-

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università. Laboratorio Batteriologico della Divisione di Sanità.

scopici che si trovano in tutte le terre vegetali e che lavorano per distruggere le diverse sostanze organiche complesse, formando a spese di quelle azotate dei nitrati, quando siano date condizioni favorevoli di umidità, temperatura, e sia presente l'ossigeno atmosferico.

Winogradski con le sue classiche esperienze riuscì ad isolare gli agenti della nitrificazione, ed a dimostrare che l'azoto ammoniacale viene trasformato in un primo periodo in azoto nitroso e più tardi in azoto nitrico.

Ma se nel terreno esistono microrganismi atti a rendere l'azoto in una forma assimilabile dalle piante, se ne trovano pure altri che lo fanno passare dallo stato combinato allo stato libero.

Nel terreno, nei cumuli di materiali organici azotati (concimi, ecc.) si compie un processo non più di ossidazione dell'azoto, ma di riduzione, tantochè questo è liberato dalle sue combinazioni. Dobbiamo a Wagner importantissime ricerche su questo argomento della denitrificazione. Mettendo questo sperimentatore determinate quantità di feci di cavallo in una data soluzione in acqua comune di nitrato sodico, egli vide che dopo pochi giorni questo andava diminuendo, fino a scomparire del tutto. A quali specie di germi appartenessero gli agenti di questo importantissimo fenomeno di riduzione, Wagner non l'ha stabilito.

Continuando le ricerche di Wagner, Burri e Stutzer isolarono dalle feci di cavallo due specie di batteri le quali in simbiosi godono della proprietà di ridurre l'acido nitrico fino ad azoto libero. Una di tali specie era il bacterium coli, molto sparso in natura, l'altra specie era rappresentata da un germe nuovo a cui diedero il nome di *B. Denitrificans* I. Gli stessi autori hanno isolato poi dalla vecchia paglia di un fiasco un altro bacterio, il quale, a differenza dei primi, è capace da solo di ridurre i nitrati fino ad azoto libero, ed a questo diedero il nome di *B. Denitrificans* II.

Come dunque si vede, la riduzione dell'acido nitrico in azoto libero, non è una proprietà riservata ad una sola specie bacterica. Scopo del nostro lavoro fu vedere se il fenomeno della denitrificazione si compiesse oltrechè con le feci di cavallo anche con quelle dei bovini, e se fosse possibile isolare altri germi che non fossero quelli descritti da Burri e Stutzer.

Ripetendo, come fecero Burri e Stutzer, le prove di Wagner, abbiamo messo in bevute di Erlemmeyer, acqua di conduttura (acqua Felice), feci di bovino e nitrato sodico nelle proporzioni seguenti:

Acqua	gr.	100
Feci	"	5
NaNO ₃	"	0,32

Questo miscuglio tenuto in termostato a 30° mostrò dopo 24 ore delle bollicine, le quali, sollevandosi dal fondo, si raccoglievano alla superficie in

una schiuma a grandi e piccole bolle, alta più di 2 cm. Questa schiuma, come risulta dalle esperienze di Burri e Stuttzer, è l'indice sicuro dell'avvenuta fermentazione nel liquido. Nelle numerosissime prove da noi fatte, abbiamo potuto riconoscere sempre che quando non si sollevavano più dal fondo bolle di gas, era completa la distruzione dei nitrati.

Queste esperienze abbiamo ripetuto, ottenendo gli stessi risultati, cioè la riduzione del nitrato, sostituendo all'acqua di condotta (acqua Felice) acqua sterilizzata.

Le prove di Wagner, colle quali noi abbiamo incominciate le nostre esperienze prima di procedere alle operazioni di isolamento, ci fornirono il mezzo di riconoscere la costante presenza di germi denitrificanti nelle feci dei bovini, giacchè con più di 30 campioni raccolti da animali diversi, abbiamo avuta la distruzione del nitrato, tutte le volte che ci siamo messi nelle dovute condizioni di esperienza. Veramente, nelle prime prove, fatte al solo scopo di vedere se aveva luogo o no la riduzione dei nitrati, avevamo creduto di poterci dispensare dall'attenerci scrupolosamente alle porzioni stabilite in:

Acqua	gr.	100
Feci	"	5
NaNO ₃	"	0,32

limitandoci a fare grossolanamente un miscuglio che portavamo in termostato.

Or bene, in tutti questi casi o non abbiamo avuta fermentazione, o il fenomeno è avvenuto in modo molto irregolare ed incompleto. Quando invece abbiamo fatto rigorosamente i miscugli nelle proporzioni indicate per le prove di Wagner, abbiamo ottenuta la distruzione del nitrato anche colle feci di quei bovini che prima non avevano provocato nessuna fermentazione.

Il gas che sviluppò in queste prove e che raccogliemmo in campanella su acqua bollita, non fu soltanto azoto. Infatti 38 cc. di gas raccolto alla temperatura di 28° ed alla pressione di 754,60 si ridussero a 25,8 per eliminazione di anidride carbonica con idrato potassico e rimasero inalterati con pirogallato potassico. La presenza di anidride carbonica fu constatata anche con l'acqua di barite.

Nei recipienti avevamo cura di saggiare qualitativamente alcuni dei prodotti della fermentazione, nel tempo in cui il fenomeno si compieva e dopo che questo era compiuto. Abbiamo ricercata la presenza dei nitrati con la reazione di E. Kopp, cioè colla solfodifenilamina, quella dei nitriti con la reazione di Griess, con acido solfoanilico e solfato di naftilamina, l'ammoniaca col reattivo di Nessler (¹).

(¹) Quando le prove con reattivo di Nessler si facevano con tubi contenenti brodo, avevamo cura di non riscaldare in presenza di idrato potassico, poichè questo avrebbe messa in libertà ammoniaca dai composti albuminoidi.

In tutte le prove fatte abbiamo sempre trovato i prodotti intermedi della riduzione da acido nitrico in azoto, cioè acido nitroso ed ammoniacale. In capo ad un mese circa non si trovava più traccia di nitrato nel liquido di Wagner.

Riconosciuto il fenomeno e la sua costanza coll'impiego delle feci dei bovini, abbiamo proceduto all'isolamento dei germi denitrificatori colla scorta dei lavori di Burri e Stutzer. A brodo di cultura di Löffler, abbiamo aggiunto 0,32 % di nitrato sodico. Una goccia del materiale contenuto nei recipienti che avevano servito per le prove di Wagner, trasportata in brodo, dava luogo dopo 24 ore ad intorbidamento e dopo 2, 3, 4 giorni e più determinava lo sviluppo di gas con fini bolle, che fermandosi alla superficie si ammassavano in una bianca schiuma; quando il fenomeno era nella massima intensità, facevamo un trasporto in altri tubi, i quali a loro volta mostravano gli stessi fenomeni.

Dobbiamo fare osservare che nei primi trasporti, cioè quando nel liquido di cultura avevamo certamente un numero notevole di specie batteriche, il fenomeno della schiuma, non si verificava con molta regolarità, giacchè abbiamo avuto spesso la sua comparsa dopo 4, 6, 8 ed anche dieci giorni.

Di mano in mano che le culture si purificavano coi successivi trasporti, il tempo della comparsa della schiuma si faceva sempre più breve, e siamo giunti ad averla costantemente in 24-30 ore all'8° o 9° trasporto. Arrivati a questo punto, coll'esame microscopico ci siamo convinti di avere a fare con un germe in cultura pura. Infatti, avendo coltivato un po' di brodo nelle piatte di gelatina nitrata al 0,30 %, allestite secondo il metodo di Koch, abbiamo ottenuto lo sviluppo di colonie tutte del medesimo aspetto.

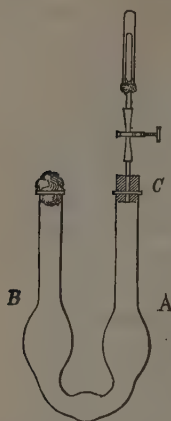
I trasporti fatti da queste colonie in brodo nitrato sono stati seguiti dallo sviluppo caratteristico delle bolle di gas alla superficie del liquido.

Colle culture in serie siamo riusciti dunque ad avere per sopravvento lo sviluppo in cultura pura di un germe diverso da quelli descritti da Burri e Stutzer, pel quale proponiamo il nome di *B. Denitrificans agilis* ed i cui caratteri descriveremo quanto prima.

Avuto il bacterio in cultura pura, abbiamo voluto constatare chimicamente se il gas che si svolgeva era solamente azoto o se non era mescolato ad anidride carbonica che, come abbiamo accennato, si ottiene quando si studia il processo di denitrificazione con l'intervento delle numerose specie batteriche che trovansi nelle feci dei bovini.

A questo scopo ci siamo serviti di un apparecchio (v. figura) il quale

ci permise di raccogliere il gas sviluppantesi, mettendoci nello stesso tempo al sicuro da ogni possibile inquinamento del contenuto.



In un tubo ad U mettevamo brodo nitrato fino a riempire per $\frac{4}{5}$ le due bolle laterali. Sterilizzato l'apparecchio, chiuso alle due estremità da tappi di ovatta, in autoclave a 115° per $\frac{1}{2}$ ora, applicavamo ad una delle bocche un tappo di gomma C attraversato da un tubo che si continuava sopra in un altro di gomma e poi con altro tubetto di vetro. Su quest'ultimo si applicava e si teneva in sito con un po' di cotone, una piccola campanella di vetro. Il tappo con le parti annesse veniva sterilizzato in autoclave dentro una grossa provetta.

Infettato il brodo ed applicato il tappo di gomma al posto di quello di cotone all'estremità della branca A, soffiando aria attraverso il tappo di ovatta della branca B, il liquido veniva spinto nella branca A fino a comparire nel tubo protetto dalla campanella. Mediante una morsetta Mohr si chiudeva allora il tubo di gomma e si portava l'apparecchio in termostato a 35° - 36° . Dopo 18-24 ore si aveva abbondante sviluppo di gas il quale si raccoglieva in A respingendo il livello del liquido. Liberato l'apparecchio dalla campanella, lo mettevamo in comunicazione con un azotometro, nel quale saggiavamo il gas.

In una prova si ottennero cc. 15 di gas che all'analisi risultarono:

cc. 13 di N

• 2 • CO₂

alla temperatura di 25° ed alla pressione di mm. 758,60.

Venivamo dunque a constatare anche col bacterio in cultura pura sviluppo di anidride carbonica nella proporzione del 15 % circa del gas sviluppato.

In questa Nota preliminare ci limitiamo ad accennare ai principali fatti osservati. È nostro intendimento continuare questo studio, avvalorandolo con analisi quantitative e tentando di spiegare come l'azoto venga liberato dalle sue combinazioni, e specialmente come avvenga l'ultimo stadio della riduzione dell'ammoniaca in azoto libero.

Al dott. Selavo, per gli aiuti di cui ci fu largo, porgiamo i nostri migliori ringraziamenti.

BIBLIOGRAFIA

- Hoppe Seyler, *Arch. f. öffentl. Gesundheitspflege in Elsass Lothringen*, Bd. 8, S. 15.
Schloesing, *Comptes Rendus*, 1873 e 1889.
Schloesing e Müntz, *Comptes Rendus*, 1877-1879.

- Müntz, *Comptes Rendus*, 1891.
Müntz et Marcano, *Annales de Chimie et de Physique*, 1887.
Warrington, *Reports of experiments made in the Rothamsted laboratory*. Londres.
Winogradsky, *Annales de l'Institut Pasteur*, 1890, 1891; e *Comptes Rendus*, 1891.
Dehérain et Maquenne, *Reduction des nitrates*. *Comptes Rendus*, 1882.
Gayon et Dupetit, *Reduction des nitrates*. *Comptes Rendus*, 1882.
Wollny, *Huffelmann Arch. f. Hygiene*, 4 Bd., 1 Heft, München und Leipzig, 1886.
Burri e Stutzer, *Journal Landwirtschaft*, 1894.
" " *Central Blatt*, 1885.
Breal Contrand Tecnick, 1892.
Heraeus *Greithsitz für Hygiene B. 1*.
Frenchlender *Centralblatt V. 12*.
Giltay e Aberson *Archivii Olandesi*, T. XXV.
Celli e Marino Zucco, *Gazzetta Chimica*.
T. Leone, *Gazzetta Chimica*.
Ellen H. Richards. e George William Rolfe, *Technology Quarterly*, V. IX, 1896.

Chimica. — *Contribuzione allo studio micrografico di alcuni cementi italiani*. Nota di L. BUCCA e G. ODDO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Il tentativo fatto da Le Chatelier ⁽¹⁾ di applicare il microscopio allo studio dei cementi idraulici, benchè sia ben lungi dal chiarirci in modo ben netto la ragione chimica e fisica della loro presa e darci dei criteri di classificazione per la loro bontà, ha però aperto un nuovo campo di ricerche, dal molteplice contributo delle quali, accompagnato dagli esperimenti sintetici, si potrà col tempo far molta luce in questa parte ancora molto oscura della chimica industriale.

Siccome ogni nuovo contributo, per quanto piccolo, può giovare ad affrettare la risoluzione dell'arduo problema, così abbiamo creduto utile pubblicare i risultati delle ricerche microscopiche su alcuni cementi italiani delle fabbriche più importanti, sui quali sono state anche eseguite delle ricerche chimiche da uno di noi e Manzella ⁽²⁾.

Chiameremo questi cementi naturali, perchè ottenuti direttamente dalla cottura di marne più o meno ricche d'argilla. Ci limiteremo per ora a intrattenerci dei cementi a lenta presa. Il materiale di partenza, ossia le marne, al microscopio ci presentano la struttura delle rocce detritiche, con frammenti di calcare, raramente quarzo e con una pasta molto oscura, formata

(1) Le Chatelier, *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. Ann. d. Mines. 1887. p. 345.

(2) Oddo e Manzella, *Ricerche su alcuni cementi italiani ed esteri*. Rend. d. Accademia Lincei, vol. IV, 2° sem., p. 19. — *Ricerche sui fenomeni che avvengono durante la presa dei cementi*. Ibidem, vol. IV, 2° sem., p. 38.

principalmente da elementi argillosi. Frequenti sono i resti fossili, principalmente foraminiferi.

Incominciammo a studiare il materiale cotto ancora massiccio, come viene estratto dal forno. Esso presenta l'aspetto di una roccia basaltica, raramente con apprezzabili elementi, più frequentemente vitreo, scoriaceo, color verde oscuro.

Cemento dello Stabilimento Filippo Savelli.

Un preparato di questo cemento osservato alla lente rassomiglia ad una arenaria, ossia ci presenta dei granuli incolori rilegati da una pasta grigiastra o giallastra. Nella massa del preparato sono poi distribuiti irregolarmente dei granuli oscuri, o completamente opachi, residui della roccia non cotta. Al microscopio vediamo risolversi la pasta della suddetta arenaria in un aggregato granulare, i cui singoli granelli, per lo più arrotondati, presentano un rilievo molto marcato e però una refrazione più forte dei granuli della nostra arenaria; qualche volta lasciano distinguere un contorno regolare in forma di quadrati o di rettangoli, con un accenno di sfaldatura secondo il lato più piccolo: alla luce polarizzata presentano doppia refrazione abbastanza forte, ed una estinzione parallela ai lati. Bisogna riferirli, con molta probabilità al sistema trimetrico. L'insieme di questi cristallini a contorno marcato, non che una minutissima granulazione microfelsitica che s'interpone tra di essi, con debole ingrandimento nel loro insieme si presenta come una massa grigiastra omogenea.

I granuli della nostra arenaria ci si presentano a contorno irregolare, e attraversati da linee di frattura irregolari e disordinate. Alla luce polarizzata ci si presentano o perfettamente isotropi, o con una leggera interferenza, che per la sua irregolarità si farebbe attribuire a fenomeni meccanici di pressione; ma che a fortissimo ingrandimento si svela come dovuta a inclusioni sottilissime, o ad una interna devetrificazione della sostanza dei granuli della nostra arenaria.

La parte giallastra della massa, di cui fu fatto parola sopra, a luce polarizzata interferisce, ma irregolarmente. Un maggiore ingrandimento ci spiega come essa sia costituita da una sostanza scoriacea, giallastra, omogenea, che non influisce sensibilmente sulla luce polarizzata; ma che racchiude alcuni di quei cristallini ortorombici di cui or ora abbiamo parlato.

Volendo fare un confronto col cemento studiato da Le Chetalier, ⁽¹⁾, i granuli della nostra arenaria corrisponderebbero ai suoi cristalli incolori pseudo-cubici e da lui riferiti ad un silicato tricalcico. I cristallini ortorombici della massa costituirebbero il riempimento a forte doppia refrazione, da lui ritenuto come il fondente dei cristalli pseudo-cubici; e in parte anche ai cristalli piccolissimi (indicati con *b*).

(1) Op. cit. pag. 413.

Facendo agire l'acqua per 24 ore su questa preparazione, vediamo formarsi attorno al margine di essa una grande quantità di cristallini incolori, trasparentissimi, ora lamellari e in forma rombica; o più spessi, e allora facentisi riconoscere per cristallini prismatici monoclini: interferiscono vivacemente a luce polarizzata. Questi cristallini vengono accompagnati anche da una sostanza gelatinosa, che potrebbe essere silice gelatinosa, ma più probabilmente un silicato complesso.

Seguitando a fare agire l'acqua sulla preparazione per parecchi giorni, l'attacco avviene su tutta la parte chiara del preparato, dando origine a quei cristallini e a nuova formazione di gelatina.

Se sottoponiamo poi all'esame microscopico un preparato fatto con un cemento dopo la presa e l'esposizione sott'acqua per parecchi giorni, notiamo una massa più o meno grigiastra, che a piccolo spessore diventa già opaca; e molti granuli interclusi. Questi granuli difficilmente sono limpidi, per lo più si fanno riferire a quelle parti giallastre del cemento non attaccate dall'acqua. Sorprende però come la grandezza di questi granuli sia maggiore di quelli del cemento soltanto cotto, non solo, ma superiore a quanto lo comporterebbe l'operazione della crivellazione, che non permette la presenza di granuli tanto grandi. Ora studiando attentamente questi granuli grossetti, si vede che non sono omogenei, ma fatti dall'accumulo di un gran numero di granuli più piccoli. Allora il fenomeno non sorprende più, perchè abbiamo da fare con formazioni posteriori all'impasto: dei granuli intatti di cemento, liberi di muoversi in mezzo all'impasto ancora liquido, hanno avuto l'agio di avvicinarsi e di accollarsi gli uni agli altri per formare delle vere colonie.

Il resto della massa che rilega questi granelli è di una sostanza ricca di granulazioni microfelsitiche, che a luce polarizzata si risolve in parte non attiva e in parte attiva. Quest'ultima è formata da un aggregato più o meno scaglioso, o granulare più difficilmente cristallino. In certi punti si scorgono delle laminette perfettamente esagonali di idrato calcico.

Società anonima Casal Monferrato.

Al microscopio un preparato di questo cemento si presenta completamente granulare. I granuli sono a contorno irregolare, e a dimensioni variabili. Generalmente non agiscono sulla luce polarizzata, o presentano quella debolissima interferenza, che come fu sopradescritto, deve attribuirsi a inclusioni o a devetrificazioni. Si nota altresì che i granuli più grossi tendono a fratturarsi per fornirci granuli più piccoli; e i più piccoli sono disposti tra di loro in tale modo da lasciare intravedere che debbono essere provenuti dalla rottura di più grossi pezzi. L'impressione generale è che tutti i granuli si siano formati dalla disgregazione per ritirata di una sola massa omogenea e possiamo anche dire di una specie di vetro.

In questo fondo noi troviamo i soliti granuli oscuri, le macchie giallastre di cui avemmo precedentemente occasione di parlare e finalmente delle parti cristalline, che solo a luce polarizzata vengono notate. Sono a sezione quadrata o rettangolare, e con le proprietà dei cennati cristallini ortorombici, isolati o più spesso raggruppati in parecchi e allora regolarmente orientati a costituire degli elementi di maggiore mole: altre volte invece in aggregati polisintetici a mosaico.

Volendo fare un confronto colla descrizione del cemento di Le Chatelier, dovremmo riferire la massima parte del nostro cemento ai cristalli pseudo-cubici, mentre la sostanza intermedia è in quantità così scarsa da non poterci spiegare l'ipotesi di quel chimico, il quale considera questa sostanza intermedia come il solvente che determina la precipitazione dei cristalli pseudo-cubici.

Coll'acqua questo preparato ci dà le stesse formazioni cristalline e la stessa gelatina come il preparato del cemento precedente.

Passiamo a studiare il cemento già impastato e che è stato sommerso nell'acqua per una settimana. In esso scorgiamo una pasta quasi incolore racchiudente dei granuli incolori per lo più piccolissimi, e altri più grossi, verdastri o giallastri, formati per lo più dall'agglomerazione di altri piccoli. Il paragone con il cemento precedente ci fa comprendere di essere avvenuto qualche cosa di simile. Infatti i granuli più grossi possono considerarsi come le parti non attaccate del cemento cotto: invece la pasta è di formazione secondaria, tanto per la parte omogenea, che per i granelli ch'essa racchiude.

A luce polarizzata questa massa ci mostra pochi punti inattivi completamente; generalmente le parti polarizzanti sono a contorno irregolare.

G. Cerrano e C^o. Monferrato.

Il preparato di questo cemento al microscopio ci si presenta come un fitto aggregato granulare, senza che si noti un qualsiasi cemento che rileghi i vari granuli. Da ciò anche la facoltà di disgregarsi per ridursi in polvere durante la preparazione. I granuli sono per lo più incolori e trasparentissimi; altravolta invece ci si presentano brunicci, come intorbidati da una minutissima polvere, una vera fuligine. Questi ultimi granelli sono associati a costituire delle chiazze più o meno estese corrispondenti alle macchie scoriacee giallastre, che abbiamo osservato negli altri cementi.

A luce polarizzata si scorge che molti di questi granuli interferiscono e molto forte, e laddove è possibile rintracciare un qualche contorno regolare, là notiamo l'estinzione parallela e le proprietà di quei cristallini che altrove abbiamo riferito al trimetrico. I granuli inerti sulla luce polarizzata sono molto scarsi e ci offrono anche quei fenomeni di debole interferenza, attribuiti da noi a inclusioni, o a devetrificazioni.

L'azione dell'acqua su questo preparato ci dà le stesse forme cristalline e la stessa gelatina di cui sopra.

Il preparato del cemento dopo una settimana di presa presenta al solito dei granuli giallastri o verdastri formati dall'accumulo di granuli più piccoli: inoltre della pasta molto simile nel comportamento e nell'aspetto a quella dei cementi precedenti.

Lo studio di questi soli tre cementi non ci permette di ricavare delle leggi d'indole generale riguardo alla struttura dei cementi e alla natura dei singoli elementi. Esso ci mostra infatti che i così detti cristalli pseudo-cubici, ai quali Le Chatelier attacca somma importanza, considerandoli come gli elementi essenziali per la presa dei cementi, non sono invece sempre i dominanti. Ancora meno sostenibile è, per questi cementi studiati, l'ipotesi di Le Chatelier, secondo la quale le parti di cemento attive sulla luce polarizzata abbiano funzionato come solvente per la formazione dei cristalli pseudo-cubici di silicato tricalcico e siano inattivi per la presa. Infatti secondo tale ipotesi il terzo cemento (C. Cerrano e C^o.), costituito principalmente da parti attive alla luce polarizzata, non dovrebbe far presa: mentre al contrario è uno dei migliori cementi italiani.

Pur ammettendo che i cementi sintetici, quali sono quelli studiati da Le Chatelier, presentino una struttura più costante, abbiamo visto che nei cementi naturali la struttura è variabilissima; e per essi sarebbe impossibile spiegare la presa con le reazioni immaginate da Le Chatelier, e da lui date in modo troppo assoluto come dimostrate.

Quali sono però le spiegazioni che darebbero queste nostre ricerche? Quali le interpretazioni con questo studio dei cementi italiani? Di ciò ci occuperemo in un prossimo lavoro intrapreso in più larga scala, e con materiale più abbondante.

Per ora abbiamo voluto constatare il fatto che lo studio di Le Chatelier riguarda un tipo di cementi troppo isolato, e che non si può prendere affatto come tipo generale.

Chimita. — *Sopra alcuni prodotti d'addizione del platinitrito potassico* ⁽¹⁾. Nota preliminare di A. MIOLATI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

I composti del platino bivalente del tipo PtX_2 hanno, come tutti sanno, una tendenza marcata ad aggiungere elementi o molecole intere, e dare, a seconda della natura del corpo addizionato composti neutri, o acidi o basici. Così per esempio $PtCl_2$ addiziona in diverse proporzioni, ossido di carbonio,

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

tricloruro di fosforo e molte sostanze organiche come il solfuro d' etile (1), dando composti neutri. Altri composti invece sono acidi o derivati di questi, come $H_2 PtCl_4$, $H_2 Pt(CN)_4$ e la serie numerosa dei platiniti $Me_2 PtX_4$. Finalmente se il corpo sommato è ammoniaca o un' ammina, i composti risultanti hanno proprietà basiche.

Tutti questi derivati del platino bivalente sono appunto caratterizzati come tali, dal fatto che addizionano facilmente una molecola d' alogeno trasformandosi in derivati del platino tetravalente. Così da $PtCl_4 K_2$ si ottiene $PtCl_6 K_2$, da $K_2 Pt(NO_2)_4$ e $K_2 Pt(CN)_4$ i composti $K_2 PtCl_2(NO_2)_4$ e $K_2 Pt(CN)_4 Cl_2$.

Non era finora noto però che i platiniti potessero sommarsi ad altre molecole (tranne che coll' acqua negli idrati) senza che il platino passasse alla forma superiore. Questa proprietà invece è molto marcata, e pare strano che non sia stata ancora constatata.

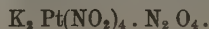
Il platonitrito potassico somma, come mostrerò in questa Nota d' indole preliminare, l' ipoazotide e l' acido cloridrico con molta facilità, per dare composti definiti ed abbastanza stabili.

1.º Platonitrito potassico e ipoazotide $K_2 Pt(NO_2)_4 \cdot N_2 O_4$.

Se il platonitrito potassico puro, secco e finalmente polverizzato si tratta con tetrossido d' azoto liquido, si colora a poco a poco in verde fino ad assumere in capo a qualche tempo un colore verde intenso e perfettamente omogeneo per tutta la massa. L' addizione può avvenire in capo a pochi minuti se l' ipoazotide contiene tracce di acido nitroso. L' azione catalitica dell' acido nitroso si può dimostrare facilmente con una semplice ed elegante esperienza. Il platonitrito bianco, coperto di ipoazotide liquida gialla, si trasforma rapidamente nel composto verde, quando si agiti la massa con una bacchetta bagnata di acqua. Il composto verde così ottenuto è perfettamente omogeneo, e si separa dall' eccesso di tetrossido facendo evaporare quest' ultimo nel vuoto o mettendolo su mattonella porosa.

La sostanza solida così separata, si pone nel vuoto su cloruro di calcio dove rimane per lungo tempo inalterata, mentre che se si mette sull' acido solforico, sfiorisce dopo qualche tempo e diventa superficialmente bianca.

L' analisi del prodotto diede risultati corrispondenti alla formola



- 1) 0,4614 gr. di sostanza diedero 0,1629 gr. di platino.
- 2) 0,5809 gr. di " " " 0,2058 " " " e 0,1813 gr. di solfato potassico.

(1) Vedi specialmente i lavori di Schützenberger e Blomstrand, Journ. f. prakt. Chemie [2] 27, 189.

- 3) 0,2301 gr. di sostanza diedero evaporati con acido cloridrico 0,2028 gr. di cloroplatinato potassico.
 4) 0,2652 gr. di sostanza diedero evaporati con acido cloridrico 0,2331 gr. di cloroplatinato potassico.

calcolato per $K_2Pt(NO_2)_4 \cdot N_2O_4$		trovato			
Pt =	35,47	35,31	35,43	35,35	35,25
K =	14,25	—	14,01	14,20	14,16

Se si scalda questo composto verde verso 150° si trasforma in un composto rosso che si scioglie quasi incolore nell' acqua, ma che si riottiene rosso scacciando questa per evaporazione. Esso potrebbe essere il sale ottenuto da Vèzes per azione dell' acido solforico sul platonitrito potassico o un composto analogo ⁽¹⁾. Non fu ancora particolarmente studiato, ma mi riservo di farlo.

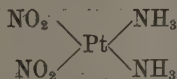
Il composto verde è instabilissimo in contatto dell' acqua e dei liquidi acquosi, che gli levano l' ipoazotide e rigenerano il platonitrito. Non m' è stato possibile d' ottenere così prodotti diretti della sua decomposizione; ma soltanto prodotti che possonsi ottenere anche dal platonitrito stesso.

La scomposizione coll' acqua è violentissima, ma se il sale viene decomposto soltanto coi vapori si trasforma in un composto bianco, il quale seccato tra carta e analizzato, ha dato numeri corrispondenti all' idrato del platonitrito potassico preparato da L. F. Nilson.

0,2792 gr. di sostanza diedero 0,1110 gr. di platino.

calcolato per $K_2Pt(NO_2)_4 + 2H_2O$		trovato
Pt =	39,50	39,75

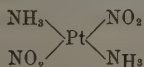
La scomposizione coll' ammoniaca concentrata è pure molto violenta, e da essa s' ottiene un composto bianco cristallino quasi insolubile nell' acqua fredda, abbastanza nella bollente, da cui cristallizza in aghetti bianco-giallastri, i quali scaldati detonano, lasciando come residuo spugna di platino molto voluminosa. Il suo comportamento coll' acido cloridrico e col solforico come i suoi caratteri fisici indicano che il composto così ottenuto non è altro che il nitrito di platosemidiammina



ottenuto per la prima volta da Cleve ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Annales de chimie et de physique [6]. XXIX, 160 (1893); vedi anche i lavori di L. F. Nilson in cui sono descritti dei platonitriti complessi rossi.

⁽²⁾ Lang (Journ. f. prakt. Chemie LXXXIII, 418) descrive un nitrito di platosammina



che dovrebbe formarsi per azione dell' ammoniaca sul platonitrito potassico.

0,3263 gr. di sostanza diedero 0,1971 gr. di platino.
0,1727 " " " 0,1050 " " "

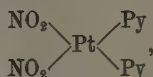
calcolato per $\text{Pt} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{NO}_2)_2 \end{smallmatrix}$	trovato
Pt = 60,69	60,41 60,79

Per caratterizzare meglio questo composto ho preparato ed analizzato il suo prodotto di addizione col bromo. Esso si presenta in aghi giallo-aranciati difficilmente solubili nell'acqua fredda.

0,3065 gr. di sostanza diedero 0,1244 gr. di platino.

calcolato per $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Br}_2 \\ (\text{NO}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix}$	trovato
Pt = 40,51	40,58

Come l'ammoniaca si comporta pure la piridina, per mezzo della quale si ottiene il nitrito di platosemipiridina



che come mostrò S. G. Hedin⁽¹⁾ si forma pure dal platonitrito potassico. Cristallizza dall'acqua bollente in laminette bianche.

0,1831 gr. di sostanza diedero 0,0791 gr. di platino.
0,3383 " " " 0,1467 " "
0,2163 " " " 0,0943 " "

calcolato per $\text{Pt} \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{Py}_2 \end{smallmatrix}$	trovato
Pt = 43,77	43,20 43,37 43,60.

Come risulta da quanto si venne esponendo, i prodotti di decomposizione non danno nessuna luce sulla costituzione del sale verde, salvo a dimostrare essere egli un derivato del platino bivalente, poichè dà i medesimi prodotti che cogli stessi reagenti si ottengono dal platonitrito potassico. Non è forse che un composto del medesimo ordine dell'idrato di questo sale.

2.° Platonitrito potassico e acido cloridrico $\text{K}_2 \text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{HCl}$

Anche questo composto s'ottiene facilmente; per prepararlo non occorre che trattare il platonitrito potassico polverizzato finamente, con acido cloridrico concentratissimo avendo la precauzione di raffreddare. Il sale si colora a poco a poco in verde intenso e quando il tutto è diventato omogeneo (dopo

(1) *Om pyridinens Platinabaser*, pag. 11. Lund, 1886.

circa $\frac{1}{4}$ d'ora) si separa il composto solido dall'eccesso dell'acido, assorbendo questo per mezzo di una mattonella porosa.

Il composto che si ottiene è stabile; rimane per lungo tempo inalterato nel vuoto sulla calce. Trattato con molta acqua si scioglie e la soluzione contiene acido cloridrico.

L'analisi fatta con campioni di diverse preparazioni ha dato risultati concordanti colla formula $K_2 Pt(NO_2)_4 \cdot HCl$.

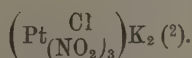
- 1) 0,2640 gr. di sostanza diedero 0,2585 gr. di cloroplatinato potassico.
- 2) 0,2022 " " " 0,0799 gr. di platino e 0,0706 di solfato potassico.
- 3) 0,2540 gr. di sostanza diedero 0,1000 gr. di platino e 0,0895 di solfato potassico.
- 4) 0,3112 gr. di sostanza trattati secondo Vèzes (1) diedero 0,0887 gr. di cloruro d'argento.
- 5) 0,1792 gr. di sostanza diedero 0,1762 di cloroplatinato potassico.
- 6) 0,2615 gr. di sostanza scomposti con eccesso di carbonato sodico titolato e determinata la parte indecomposta con acido cloridrico, consumarono 5,4 c. c. di soda $\frac{1}{10}$ norm. corrispondenti a 0,01969 d'acido cloridrico.

Riassumendo si ha:

Riassumendo si ha:

calcolato per $K_2 Pt(NO_2)_4 \cdot HCl$	I	II	III	IV	V	VI	(media)
Pt = 39,46	39,27	39,49	39,37	—	39,43	—	39,39
K = 15,85	15,75	15,68	15,82	—	15,84	—	15,77
HCl = 7,37	—	—	—	7,25	—	7,53	7,38

Il composto cloridrico scaldato verso i 150° perde acido cloridrico e diventa pure rosso, dando il medesimo composto che il prodotto d'addizione dell'ipozotide. Trattato a freddo con poca acqua si scioglie colorando la soluzione in verdognolo; concentrando però si sviluppano vapori nitrosi e si ottiene uno dei sali di Vèzes, il monocloroplatonitrito potassico



I composti brevemente descritti in questa Nota non sono i soli che il platonitrito potassico possa dare; esso somma altresì anidride nitrosa, cloruro di nitrosile, e forse anche acido nitroso, sui prodotti d'addizione dei quali riferirò poi ampiamente quando il loro studio sarà ultimato.

La capacità che i composti platinosi hanno di dare prodotti d'addizione, non è limitata agli esempi noti finora e a quelli citati in questa Nota; essa è molto più estesa di quanto si creda. In alcuni di questi composti d'addi-

(1) L. c., pag. 154.

(2) L. c., pag. 178.

zione, il composto rimane ancora bivalente o almeno si comporta come tale, poichè perde facilmente il corpo addizionato rigenerando il composto platinoso; in altri invece passa alla forma superiore d'ossidazione, come nel caso dell'addizione del cloro e del bromo.

Analogamente a questi due elementi pare si comportano, secondo esperienze in corso, l'acido ipocloroso il cloruro e il bromuro di cianogeno.

Ho potuto ottenere dal cloroplatinato $\text{Cl}_4 \text{PtK}_2$ e acido ipocloroso un sale giallo simile nell'aspetto al cloroplatinato potassico, ma che con acido cloridrico dà cloro. Dal platocianuro potassico $\text{Pt}(\text{CN})_4 \text{K}_2$ invece col cloruro e bromuro di cianogeno sono arrivato a quegli splendidi composti di color rame chiamati un tempo platinicianuri e la cui costituzione, malgrado i molti lavori in proposito, non è ancora completamente chiarita.

Su questi composti spero tra breve di potere riferire estesamente, soltanto vorrei fin da ora accennare un fatto che m'ha vivamente colpito durante il corso di queste diverse ricerche sui composti platinosi, cioè la grandissima analogia nel comportamento dei composti del platino bivalente con quello dei composti organici non saturi, come i derivati etilenici, le aldeidi ecc., composti nei quali, secondo la teoria della valenza, si ammettono doppi legami.

Fisiologia. — *Innervazione dell'esofago.* Nota del prof. UGO KRONECKER e del dott. F. LÜSCHER, presentata dal Socio A. MOSSO.

Le ricerche fatte dal prof. A. Mosso nel 1873, sui *Movimenti dell'esofago* ⁽¹⁾ diedero nuovo impulso alla dottrina della deglutizione. Uno di noi fece in seguito una serie di lavori sul medesimo argomento coi suoi colleghi Falk, Meltzer, Wassilieff Marckwald; e Meltzer scoprì molti fatti importanti.

Rimanevano tuttavia parecchie lacune nelle conoscenze intorno all'atto della deglutizione. Mosso scrisse nella sua Memoria « che si può legare l'esofago, tagliarlo, ed anche esportarne un quarto della sua intera lunghezza, senza che si riesca ad impedire la propagazione del movimento di deglutizione dalla parte superiore alla inferiore. « Questa trasformazione del movimento, dice Mosso, dipende dai centri nervosi che regolano i moti dell'esofago; poichè, se si tagliano i nervi che vanno all'esofago, restano impediti i movimenti di deglutizione, anche se rimangono intatti i plessi nervosi che stanno nelle pareti dell'esofago ».

« Il movimento di deglutizione è dunque un movimento riflesso, che trae la sua origine da una eccitazione meccanica del faringe, la quale eccitazione viene trasmessa per mezzo di nervi sensibili ad un centro il quale trovasi nel midollo allungato. Da questo centro parte una serie di stimoli, i quali pro-

⁽¹⁾ Moleschott's, *Untersuchungen zur Naturlehre*, vol. XI, fasc. 4.

ducono una serie di movimenti coordinati che si estendono fino all'ultima parte dell'esofago, sebbene siasi distrutta una grande parte del medesimo ».

Mosso descrive dopo le seguenti osservazioni fatte su di un cane:

« Tagliammo il vago dal lato sinistro, nella metà circa del collo, tagliammo lo sterno ed una parte delle cartilagini costali per aprire la cavità del torace. Fatta la legatura dei vasi, scoprimmo l'esofago nella sua intera lunghezza. Isolato il vago sinistro, tagliammo le ramificazioni nervose che stanno sotto il ganglio mediano, eccettuato il nervo ricorrente; poi recidemmo il vago poco sopra il ganglio. Una debole corrente indotta applicata sul nervo ricorrente produsse sempre una forte contrazione dell'esofago, la quale estendevasi dalla prima e seconda costa fino al bordo inferiore del laringe ».

Noi abbiamo confermato e svolto più ampiamente questa ricerca.

Quando erano tagliati tutti i rami dei due nervi laringei inferiori che vanno all'esofago, ad ogni eccitamento del palato molle sollevavasi nel coniglio la laringe (Wassilieff) e succedeva la medesima cosa, se producevasi la deglutizione coll'eccitamento dei nervi laringei superiori. Questo è, secondo Meltzer, il primo atto della deglutizione: ma la parte dell'esofago che corrisponde al collo non si contraeva. Si ottengono invece delle deglutizioni normali, quando l'esofago rimane in comunicazione solo coi nervi laringei inferiori.

Il nervo ricorrente è dunque il nervo motore per la parte dell'esofago corrispondente al collo.

Meltzer dimostrò che l'esofago si contrae successivamente in tre porzioni l'una dopo l'altra. Nell'uomo l'atto della deglutizione succede in modo che la prima parte si muove 0,9" dopo la contrazione della faringe: la seconda parte 1,8" dopo la prima: e la terza parte dell'esofago si muove 3,0" dopo la seconda.

Nel coniglio e nel cane abbiamo trovato che ciascun nervo laringeo inferiore manda tre rami alla parte cervicale dell'esofago. Il ramo più basso manda ancora un ramo alla parte superiore dell'esofago toracale. Il ramo superiore spesso mostrasi diviso in due filamenti paralleli.

Quando si eccita con delle correnti indotte intermittenti uno di questi nervi, vediamo entrare in tetano solo la parte dell'esofago che vi corrisponde, nella quale cioè si ramifica questo ramo. Ma i distretti della innervazione si sovrappongono alquanto ai confini dell'una parte coll'altra. Così che, per esempio, il limite della prima e seconda sezione si contrae tanto quando eccitasi il primo ramo, come quando si eccita il secondo.

Debolissime correnti bastano a tale scopo. Toccando il ricorrente con due metalli differenti (il platino ed il ferro ad esempio) si ottiene una scossa dell'esofago, quando si forma un arco coi due fili metallici.

L'irritazione portata sul tronco del nervo ricorrente fa contrarre nello stesso tempo tutte le tre porzioni dell'esofago cervicale. La progressione del movimento nell'atto del deglutire deve perciò compiersi per mezzo di un ral-

lento della eccitazione nel centro nervoso (che fu già supposto dagli autori) ed i singoli rami del nervo ricorrente devono condurre degli eccitamenti isolati che provengono dal centro nervoso.

In tali ricerche uno di noi (Lüscher) osservò che il tronco centrale di un nervo laringeo inferiore eccitato produce anche una deglutizione, come è conosciuto dal nervo laringeo superiore. Questa esperienza venne fatta vedere nel III congresso internazionale dei fisiologi tenutosi a Berna nell'anno 1895. Quando si eccitavano i monconi centrali di tutti e due i nervi laringei inferiori di un coniglio, si vedeva tirata la laringe verso la lingua (vale a dire eseguito il primo atto della deglutizione, il quale è promosso dal nervo trigemino). Naturalmente mancava il movimento di deglutizione nell'esofago del collo, perchè eransi tagliati i nervi centripeti.

I conigli morfinizzati deglutiscono meno facilmente dei normali, quando si eccita il nervo laringeo superiore od il nervo ricorrente. Talora il centro di deglutizione del vago si affatica rapidamente; allora trovammo ancora attivo il centro di deglutizione del trigemino (Wassilieff). Spesso, quando il laringeo superiore mostrasi inattivo, si ottengono delle deglutizioni eccitando il nervo ricorrente.

Tagliato il vago sotto il punto dal quale staccasi il nervo ricorrente, ed eccitato il moncone centrale del vago (privo del ricorrente) non potevasi destare alcun movimento di deglutizione, mentre che eccitando le parti del vago che contengono il ricorrente producevasi la deglutizione.

Un coniglio al quale eransi tagliati entrambi i tronchi dei nervi laringei inferiori, morì dopo tre giorni per una polmonite causata dalla mancanza di deglutizione e riempimento consecutivo dell'esofago. Un altro coniglio al quale eransi tagliati solo i rami laringei dei nervi ricorrenti, non morì che dopo dieci giorni in seguito a polmonite per chiusura insufficiente della glottide.

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

Z. TREVES. *Sulla funzione respiratoria del nervo vago.* Presentata dal Socio Mosso.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BRIOSCHI commemora brevemente il Corrispondente PALMIERI ed i Soci stranieri: PRESTWICH, BEYRICH, KANITZ, KEKULÈ, RESAL, SCHIFF, di cui l'Accademia ebbe a lamentare la perdita durante le ferie.

Il Segretario BLASERNA dà comunicazione delle lettere di ringraziamento, per la loro recente nomina, inviate dal Corrispondente MORERA e dai Soci stranieri: BOLTZMANN, CORNU, GYLDÉN e NEUMANN.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario BLASERNA presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci LORENZONI, SCHIAPARELLI, ABETTI, RICCÒ, AUWERS, BOUSSINESQ, GEGENBAUR, KÖLLIKER.

Il Socio CREMONA fa omaggio, a nome del Socio straniero SOPHUS LIE, di una recente pubblicazione di quest' ultimo intitolata: *Geometrie der Berührungstransformationen*, e ne discorre.

CORRISPONDENZA

Il Socio TACCHINI informa come la mattina del 1° novembre dalle 6^h alle 7^h tutta Italia sia stata leggermente scossa per un seguito di piccole onde sismiche, registrate a Padova, a Pavia, Roma ed Ischia. Il prof. Tacchini avverte, che le piccole oscillazioni di questa mattina sono precisamente del carattere di quelle altre volte registrate in occasione di terremoti lontani, così che egli ritiene, che una forte commozione terrestre abbia avuto luogo in regioni lontane, ciò che si vedrà da telegrammi di stasera o domani. Benchè tali notizie possano ritardare parecchi giorni se il terremoto è avvenuto in qualche isola.

Il Segretario BLASERNA dà comunicazione di una lettera del Socio straniero lord KELVIN, il quale ringrazia l'Accademia per le felicitazioni inviategli.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Lisbona; le Società reali di Londra e di Edinburgo; la Società geologica di Manchester; la Società di scienze naturali di Emden; il Museo di zoologia comparata di Cambridge Mass.; il R. Osservatorio di Edinburgo.

Annunciano l'invio delle proprie pubblicazioni:

La Società italiana delle scienze, di Roma; la R. Accademia delle scienze dell'Istituto di Bologna; la R. Accademia delle scienze di Stockholm; le Società di scienze naturali di Francoforte s. M., e di Wetervreden; la Società scientifica di Santiago; le Scuole tecniche superiori di Darmstadt e di Karlsruhe; la Società geodetica di Cape Town; l'Università di Lione; gli Osservatorii di Parigi, di Strassburgo e di Tiflis.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 1° novembre 1896.

- Arnaudeau A.* — Table de triangulaires de 1 à 100000 etc. Paris, 1896. 8°.
- Baker F. C.* — Preliminary outline of a New Classification of the Family Muricidae. Chicago, 1895. 8°.
- Beorchia Nigris A.* — Sulla sede e sulla natura del morbo di Erb. Udine, 1896. 8°.
- Carazzi D.* — Contributo all'istologia e alla fisiologia dei Lamellibranchi. Lipsia, 1896. 8°.
- Moschen L.* — Una centuria di crani umbri moderni. Roma, 1896. 8°.
- Omboni G.* — Di un criterio facile proposto dal prof. I. Agostini per i pronostici del tempo. Padova, 1896. 8°.
- Preda A.* — Contributo allo studio delle narcissee italiane. Firenze, 1896. 8°.
- Rizzardi U.* — Gli entomotracci del Mezzola. Roma, 1896. 8°.
- Salvioni E.* — Un metodo per confrontare gli schermi fluorescenti ai raggi X. Perugia, 1896. 8°.
- Schiaparelli G.* — Rubra Canicula. Considerazioni sulla mutazione di colore che si dice avvenuta in Sirio. Rovereto, 1896. 8°.
- Id.* — Sulle anomalie della gravità. Milano, 1896. 8°.
- Venturi A.* — Orbita definitiva della Cometa 1890 IV (Zona). Palermo, 1896. 4°.
- Wolfer A.* — Astronomische Mittheilungen. Zurich, 1896. 8°.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 15 novembre 1896.

A. MESSEDAGLIA Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulla successiva proiezione di una varietà quadratica su sè stessa.* Nota di A. DEL RE, presentata dal Socio F. SIACCI.

Alcune ricerche dirette allo scopo di trattare dei punti e delle linee brillanti di una superficie in una metrica generale, e che appariranno nella mia Memoria: *Ricerche geometriche diverse* ecc., in corso di stampa negli Atti della R. Accademia di Modena, mi hanno condotto, in una maniera elegante e semplicissima, a dare le formule per rappresentare la trasformazione risultante da m date proiezioni successive di una varietà quadratica (comunque estesa) in sè stessa (cioè, a parte un caso, la trasformazione generale di una siffatta varietà in sè), trasformazione che si collega a parecchie altre quistioni importanti, p. es. a quella della iscrizione nella varietà di poligoni circoscritti a poligoni dati, alla teoria dei moti rigidi in uno spazio a curvatura costante, alla teoria delle trasformazioni *isogonali* nel piano e nello spazio, ecc. Lo scopo di questa breve Nota è appunto quello di far conoscere siffatte formule, e di trattare insieme di qualche altra quistione che si rannoda al medesimo ordine di considerazioni.

1. Sia $\varphi = \sum a_{ik} u_i u_k = 0$ l'equazione di una varietà quadratica φ ad $n-1$ dimensioni di uno spazio lineare ad n dimensioni S_n , scritta in coordinate iperplanari u_1, u_2, \dots, u_{n+1} . Per brevità, indichiamo con φ_h il risultato della sostituzione in φ delle $u_1^{(h)}, u_2^{(h)}, \dots, u_{n+1}^{(h)}$, dove le $u_i^{(h)}$

($i = 1, 2, \dots, n+1$) sono le coordinate di un determinato iperpiano π_h (non tangente a φ); indi estendiamo ad $n+1$ variabili il processo di ragionamento fatto nel n. 1 della cit. Memoria; avremo le formole

$$(1) \quad \begin{cases} \varrho \xi'_i = \varphi_h \xi_i - u_{\xi}^{(h)} \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}} \\ (i = 1, 2, \dots, n+1) \end{cases}$$

le quali dicono che, nell' S_n di assoluto φ , i raggi di luce che escono dal punto ξ_i ($i = 1, 2, \dots, n+1$), quando in S_n si ammette l'ordinaria legge per la riflessione della luce, passano, dopo la riflessione sull'iperpiano π_h , pel punto ξ'_i ($i = 1, 2, \dots, n+1$). Ora, io dico che le formole (1), per le $u_i^{(h)}$ ($i = 1, 2, \dots, n+1$) tenute fisse, e le ξ_i, ξ'_i variabili, rappresentano la proiezione di φ su sè stessa eseguita dal polo P_h dell'iperpiano π_h .

In fatti, dicendo Φ_{xx} la forma quadratica aggiunta della φ , cioè ponendo $\Phi_{xx} = \sum A_{ik} x_i x_k$, ove A_{ik} è il sub-determinante complementare dell'elemento a_{ik} nel determinante $A = |a_{ik}|$ di φ , si ha, dalle (1)

$$\varrho^2 \Phi_{\xi' \xi'} = \varphi_h^2 \Phi_{\xi \xi} - \varphi_h u_{\xi} \sum \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} + 4 A u_{\xi}^2 \varphi_h;$$

ma, siccome dal porre $\lambda_i = \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i}$, si cava $\xi_i = \frac{1}{2A} \frac{\partial \varphi}{\partial \lambda_i}$, e quindi poi, anche

$$\sum \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} = 2 \sum \lambda_i \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}} = 2 \sum u_i \frac{\partial \varphi}{\partial \lambda_i} = 4 A \sum u_i \xi_i = 4 A u_{\xi},$$

così si avrà

$$\varrho^2 \Phi_{\xi' \xi'} = \varphi_h^2 \Phi_{\xi \xi} - 4 A \varphi_h u_{\xi}^2 + 4 A \varphi_h u_{\xi}^2 = \varphi_h^2 \Phi_{\xi \xi};$$

epperò, se è $\Phi_{\xi \xi} = 0$, è pure $\Phi_{\xi' \xi'} = 0$, cioè le (1) conservano φ .

Inoltre, dalle (1) abbiamo pure

$$\varrho u_{\xi'}^{(h)} = \varphi_h u_{\xi}^{(h)} - u_{\xi}^{(h)} \sum u_i^{(h)} \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}} = -\varphi_h u_{\xi}^{(h)};$$

dunque, al posto delle (1) possiamo pure scrivere, per $i = 1, 2, \dots, n+1$ le seguenti:

$$\varrho \xi'_i = \varphi_h \xi_i + \frac{\varrho u_{\xi'}^{(h)}}{\varphi_h} \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}},$$

ovvero:

$$\varrho \varphi_h \xi'_i = \varphi_h^2 \xi_i + \varrho u_{\xi}^{(h)} \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}},$$

o finalmente

$$\frac{\varphi_h^2}{\varrho} \xi_i = \varphi_h \xi'_i - u_{\xi'}^{(h)} \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}};$$

dunque la relazione fra le ξ_i, ξ'_i , data dalle (1) è involutoria.

1° La sostituzione $R_2 R_1$ è data dalle formule

$$\xi' \equiv \varphi_1 \left\{ \varphi_2 \xi - (2)\xi \frac{\partial \varphi}{\partial (2)} \right\} - \sum (1) \left\{ \varphi_2 \xi - (2)\xi \frac{\partial \varphi}{\partial (2)} \right\} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial (1)},$$

ovvero, come si scorge dopo facile osservazione

$$(3) \quad \xi' \equiv \varphi_1 \varphi_2 \xi - (1)\xi \varphi_2 \frac{\partial \varphi}{\partial (1)} - (2)\xi \left[\varphi_1 \frac{\partial \varphi}{\partial (2)} - \varphi_{12} \frac{\partial \varphi}{\partial (1)} \right]$$

2° La sostituzione $R_3 R_2 R_1$ è data dalle formule

$$\begin{aligned} \xi' \equiv \varphi_1 \varphi_2 \left\{ \varphi_3 \xi - (3)\xi \frac{\partial \varphi}{\partial (3)} \right\} - \varphi_2 \frac{\partial \varphi}{\partial (1)} \sum (1) \left\{ \varphi_3 \xi - (3)\xi \frac{\partial \varphi}{\partial (3)} \right\} + \\ - \left[\varphi_1 \frac{\partial \varphi}{\partial (2)} - \varphi_{12} \frac{\partial \varphi}{\partial (1)} \right] \sum (2) \left\{ \varphi_3 \xi - (3)\xi \frac{\partial \varphi}{\partial (3)} \right\}, \end{aligned}$$

ovvero, dopo gli sviluppi e delle osservazioni analoghe alle precedenti

$$\begin{aligned} (4) \quad \xi' \equiv \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 - (1)\xi \varphi_2 \varphi_3 \frac{\partial \varphi}{\partial (1)} - (2)\xi \varphi_3 \left[\varphi_1 \frac{\partial \varphi}{\partial (2)} - \varphi_{12} \frac{\partial \varphi}{\partial (1)} \right] + \\ - (3)\xi \left\{ \varphi_1 \varphi_2 \frac{\partial \varphi}{\partial (3)} - \varphi_2 \varphi_{31} \frac{\partial \varphi}{\partial (1)} - \varphi_{23} \left[\varphi_1 \frac{\partial \varphi}{\partial (2)} - \varphi_{12} \frac{\partial \varphi}{\partial (1)} \right] \right\} \end{aligned}$$

3° La sostituzione $R_4 R_3 R_2 R_1$ è data da un gruppo di formule che si stabiliscono in una maniera analoga, e che noi, per brevità, sopprimiamo. Però, dall'esame di queste formule e delle precedenti (3), (4) ci è facile di risalire ad una legge generale per la formazione delle formule corrispondenti alla sostituzione $R_m R_{m-1} \dots R_2 R_1$, quale che sia il numero m . Infatti, è dapprima evidente che queste ultime formule hanno la forma che segue

$$(5) \quad \xi' \equiv \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_m \xi - (1)\xi A_1 - (2)\xi A_2 - \dots - (m)\xi A_m$$

e si tratta perciò di esaminare il modo di formazione dei coefficienti A_1, A_2, \dots, A_m . Io dico che, se, in una maniera generale, noi indichiamo con $|h, l|$ il coefficiente di $(l)\xi$ nella sostituzione di tipo (5) relativa alla $R_h R_{h-1} \dots R_2 R_1$ (cioè nella i^{ma} delle formule corrispondenti a questa sostituzione), abbiamo le relazioni

$$(6) \quad \begin{cases} |h, 1| = \varphi_h |h-1, 1|, |h, 2| = \varphi_h |h-1, 2|, \dots, |h, h-1| = \varphi_h |h-1, h-1| \\ |h, h| = \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{h-1} \frac{\partial \varphi}{\partial (h)} - \varphi_{1h} |h-1, 1| - \varphi_{2h} |h-1, 2| - \dots - \varphi_{h-1,h} |h-1, h-1| \end{cases};$$

perchè, scritte le formule corrispondenti alla $R_{h-1} R_{h-2} \dots R_2 R_1$ col sistema di coefficienti ora convenuto, cioè le

$$\xi' \equiv \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{h-1} \xi - \sum_{l=1}^{l=h-1} (l)\xi |h-1, l|,$$

ciente $|m, r|$ di posto qualunque nella i^{ma} delle formule corrispondenti alla sostituzione $R_m R_{m-1} \dots R_2 R_1$, nella forma seguente

$$(10) |m, r| = \varphi_m \varphi_{m-1} \dots \varphi_{r+1} \left\{ \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{r-1} \frac{\partial \varphi}{\partial (r)} - \sum_{s=1}^{r-1} \varphi_{sr} \varphi_{r-1} \varphi_{r-2} \dots \varphi_{s+1} |s, s| \right\};$$

dove r può prendere i valori $1, 2, \dots, m$.

Ne segue, ristabilendo gli indici i , e rimettendo $u^{(h)}$ al posto di (h) , che le formole della sostituzione $R_m R_{m-1} \dots R_2 R_1$ possono essere scritte così:

$$\begin{aligned} \xi'_i &\equiv \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_m \xi_i + \\ &- \sum_{h=1}^{h=m} u_{\xi}^{(h)} \varphi_m \varphi_{m-1} \dots \varphi_{h+1} \left\{ \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{h-1} \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}} - \sum_{r=1}^{r=h-1} \varphi_{rh} \varphi_{h-1} \varphi_{h-2} \dots \varphi_{r+1} |r, r| \right\}, \\ (i &= 1, 2, \dots, n+1) \end{aligned}$$

ovvero, spezzando in 2 il 1° sommatorio (il che ci permetterà di fare un'osservazione importante) in quest'altra maniera:

$$(11) \left\{ \begin{aligned} \xi'_i &\equiv \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_m \xi_i - \sum_{h=1}^{h=m} u_{\xi}^{(h)} \varphi_1 \dots \varphi_{h-1} \varphi_{h+1} \dots \varphi_m \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}} + \\ &+ \sum_{h=1}^{h=m} u_{\xi}^{(h)} \varphi_m \varphi_{m-1} \dots \varphi_{h+1} \sum_{r=1}^{r=h-1} \varphi_{rh} \varphi_{h-1} \varphi_{h-2} \dots \varphi_{r+1} |r, r| \end{aligned} \right. \\ (i &= 1, 2, \dots, n+1),$$

o ancora, visto che è $\varphi_g \neq 0$ ($g = 1, 2, \dots, m$),

$$(12) \left\{ \begin{aligned} \xi'_i &\equiv \xi_i - \sum_{h=1}^{h=m} \frac{u_{\xi}^{(h)}}{\varphi_h} \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}} + \sum_{h=1}^{h=m} \frac{u_{\xi}^{(h)}}{\varphi_h \varphi_{h-1} \dots \varphi_1} \sum_{r=1}^{r=h} \varphi_{rh} \varphi_{h-1} \dots \varphi_{r+1} |r, r| \end{aligned} \right. \\ (i &= 1, 2, \dots, n+1)$$

o, finalmente

$$(13) \xi'_i \equiv \xi_i - \sum_{h=1}^{h=m} \frac{u_{\xi}^{(h)}}{\varphi_h} \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}} + \sum_{h=1}^{h=m} u_{\xi}^{(h)} \sum_{r=1}^{r=h-1} \frac{\varphi_{rh}}{\varphi_h} \cdot \frac{|r, r|}{\varphi_1 \dots \varphi_r} \quad (i = 1, 2, \dots, n+1)$$

Da queste segue poi senz'altro che, essendo $R_1 R_2 \dots R_m$ la sostituzione inversa della $R_m R_{m-1} \dots R_2 R_1$, le formole corrispondenti a siffatta sostituzione, cioè le formole inverse delle (13), sono

$$(14) \xi_i \equiv \xi'_i - \sum_{h=1}^{h=m} \frac{u_{\xi}^{(h)}}{\varphi_h} \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi_i^{(h)}} + \sum_{h=1}^{h=m} u_{\xi}^{(h)} \sum_{r=1}^{r=h-1} \frac{\varphi_{r, m-h+1} |r, r|}{\varphi_{m-h+1} \varphi_1 \dots \varphi_r} \quad (i = 1, \dots, n+1);$$

e più generalmente, detta $\tau_1 \tau_2 \dots \tau_m$ una permutazione dei numeri $1, 2, \dots, m$, saranno

$$(15) \xi'_i \equiv \xi_i - \sum_{h=1}^{h=m} \frac{u_{\xi}^{(h)}}{\varphi_h} \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}} + \sum_{h=1}^{h=m} u_{\xi}^{(\tau_h)} \sum_{r=1}^{r=h-1} \frac{\varphi_{\tau_1, \tau_h} | \tau_r, \tau_r |}{\varphi_h \varphi_{\tau_1} \dots \varphi_{\tau_r}} \quad (i = 1, 2, \dots, n+1)$$

le formule della sostituzione $R_{\tau_m} R_{\tau_{m-1}} \dots R_{\tau_n} R_{\tau_1}$, nell'intesa che i simboli $|\tau_r, \tau_r|$ si comportino precisamente come i simboli analoghi fatti coi soli indici, sicchè sia p. es. $|\tau_1, \tau_1| = \frac{\partial \varphi}{\partial (\tau_1)}$.

4. Dalle (15) si scorge che, mentre il 1° sommatorio al 2° membro è un'espressione simmetrica rispetto alle φ , tale non è il 2°; ciò vuol dire che, *condizione necessaria e sufficiente affinchè le R_1, R_2, \dots, R_m diano luogo ad una sola trasformazione risultante, in qualunque modo vengano composte, è che si abbia*, visto che possiamo riferirci ai soli indici dei numeri τ ,

$$(16) \quad \sum_{h=1}^{h=m} u_{\xi}^{(h)} \sum_{r=1}^{r=h-1} \frac{\varphi_{rh} |\tau_r, \tau_i|}{\varphi_h \varphi_1 \dots \varphi_r} = 0$$

per $i = 1, 2, \dots, n+1$. Ma ciò deve aver luogo indipendentemente dalle $u_{\xi}^{(h)}$ perciò le condizioni precedenti valgono le seguenti

$$\varphi_{12} |1, 1|_i = 0$$

$$\varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_{h-1} \varphi_{1h} |1, 1|_i + \varphi_3 \dots \varphi_{h-2} \varphi_{2h} |2, 2|_i + \dots + \varphi_{m-1, m} |h-1, h-1|_i = 0 \quad \left\{ \begin{matrix} h=3, 4, \dots, m; \\ i=1, 2, \dots, n+1 \end{matrix} \right.$$

e queste a loro volta, come si può facilmente mostrare, valgono le altre

$$(17) \quad \varphi_{r, r+s} = 0 \quad \left\{ \begin{matrix} r, s = 1, 2, \dots, m-1 \\ r+s \leq m \end{matrix} \right.$$

Non ci fermeremo a mostrare la verità di quest'ultima affermazione, perchè ne discorriamo anche nella cit. Mem.; però rileviamo subito che le condizioni (17) esprimono essere i centri P_1, \dots, P_m delle m proiezioni, coniugati 2 a 2 rispetto a $\varphi = 0$, cioè essere i punti P_1, \dots, P_m vertici di una piramide auto-polare rispetto a $\varphi = 0$. Ora, una siffatta piramide non esiste che per $m \leq n+1$.

Rileviamo inoltre che le formule

$$(18) \quad \left\{ \begin{matrix} \xi'_i \equiv \xi_i - \sum_{h=1}^{h=m} \frac{u_{\xi}^{(h)}}{\varphi_h} \frac{\partial \varphi}{\partial u_i^{(h)}} \\ (i = 1, 2, \dots, n+1) \end{matrix} \right.$$

abbracciano tutte le omografie involontarie i cui spazi fondamentali sono polari rispetto alla varietà quadratica φ , quando si faccia che m abbia i valori da 1 ad $\frac{n+1}{2}$ se n è dispari, e da 1 ad $\frac{n}{2} + 1$ se n è pari. E precisamente, le (18) rappresentano un'omografia involutoria i cui spazi fondamentali sono l' S_{m-1} dei punti P_1, \dots, P_m e l' S_{n-m} determinato dagli iperpiani π_1, \dots, π_m (1).

(1) Non verificandosi tutte o qualcuna, delle condizioni (17) si può osservare che per $m < n$ le (18) rappresentano un'omografia che ha due spazi di punti uniti, l'uno ad $m-1$ dimensioni, e l'altro ad $n-m$ dimensioni, polari rispetto a $\varphi = 0$.

5. Per vedere in che senso le formole precedenti possano convenire a rappresentare le trasformazioni del gruppo dei raggi reciproci in qualsiasi spazio, basta prendere φ nella forma seguente

$$(19) \quad \varphi = u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_{n-1}^2 - 4 u_n u_{n+1};$$

poichè, allora a parte un fattore numerico, si avrà per la forma reciproca

$$(20) \quad \Phi_{xx} = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_{n-1}^2 - x_n x_{n+1}$$

ed allorchè questa si annulla le $x_1, x_2, \dots, x_n, x_{n+1}$ sono coordinate cartesiane omogenee del punto a cui si riduce la varietà sferica di equazione [nelle y_i ($i = 1, 2, \dots, n-1$) considerate come coord. cart. in un S_{n-1}],

$$x_{n+1} \cdot \sum_1^{n-1} y_{n-1}^2 + 2 \sum_1^{n-1} x_i y_i + x_n = 0,$$

quando il suo raggio $\sqrt{\Phi_{xx}} : x_{n-1}$ si annulla. Ora, l'annullarsi della (20) dice che $\varphi = 0$ è una varietà quadratica [tangente all' S_{n-1} all'infinito nell' S_n supposto euclideo (*paraboloide* per $n=3$)]; dunque, le formole (14), o le altre ad esse equivalenti, danno nel medesimo tempo il gruppo delle trasformazioni che provengono dalle omologie armoniche commutabili col sistema polare rispetto ad una quadrica in uno spazio ad n dimensioni, ed il gruppo delle trasformazioni che provengono dalle inversioni in uno spazio ad $n-1$ dimensioni; cioè la geometria che ha per base il gruppo delle omologie armoniche commutabili con un sistema polare, non nullo, in un certo spazio è IDENTICA alla geometria che ha per base il gruppo delle inversioni in uno spazio ad un numero di dimensioni di una unità inferiore (¹). Questa proposizione che credo sia stata per la prima volta enunciata da Klein in forma alquanto diversa, si presenta qui in una forma analoga a quella con cui analiticamente si presenta il principio di dualità in qualsiasi spazio, giacchè è uno stesso sistema di formole che fornisce i 2 gruppi. Del resto, al fatto importantissimo (non sfuggito ad altri, ma sul quale è sempre bene di tornare) che l'identità fra diverse quistioni geometriche (ciò che si presenta spessissimo) possa essere dedotta dalla lettura in più modi di uno stesso sistema di formole, io ho fatto cenno anche nelle mie *Lezioni di geom. proiett. ed analitica*, stampate a Modena, pei tipi della Società tipografica.

(¹) Questo enunciato mostra essere inesatta la proposizione che il prof. Loria riporta dal Mannheim in piè della pag. 251 del suo libro: *Il passato ed il presente delle principali teorie geometriche*, cioè che il prodotto di quante si vogliano inversioni è un'inversione; ma siffatta inesattezza risulta in modo evidente dal fatto che, in generale, A, B essendo operazioni involutorie (o non) è $AB \neq BA$. Del resto, si sa, limitandosi p. es. alle trasformazioni nel piano, che la successione di 2 (generalmente di un numero pari) trasformazioni per raggi vettori reciproci non altera il verso delle figure.

Chimica agraria. — *Sulla Denitrificazione*. Nota di G. AMPOLA ed E. GARINO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO ⁽¹⁾.

B. Denitrificans Agilis.

In una recente Nota ⁽²⁾ abbiamo accennato come, studiando il processo di riduzione dei nitrati per opera di microrganismi che si trovano costantemente nelle feci dei bovini, siamo riusciti ad isolare da queste una specie nuova che per i suoi caratteri non può essere identificata con quelle descritte da Burri e Stutzer e da essi isolate dalle feci di cavallo e dalla paglia.

Descriviamo ora i caratteri del bacillo da noi isolato.

Caratteri morfologici. È un elemento a bastoncino piccolissimo, di μ 1-1.5 di lunghezza e di μ 0.1-0.3 di larghezza. Nelle giovani culture in brodo si mostra dotato di vivace movimento, dovuto ad 8-10 e più ciglia lunghe, sottili, disposte ai lati ed all'estremità del bastoncino: queste ciglia si rendono evidenti colla colorazione secondo il metodo di Löffler modificato da Nicolle e Morax.

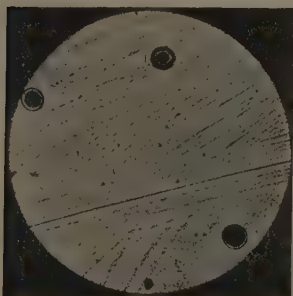


FIG. 1.

Colonie in gelatina a piatto di 72 ore di *B. Denitrificans agilis*.

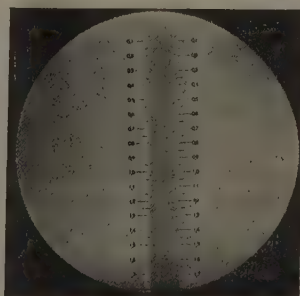


FIG. 2.

Micrometro obiettivo fotografato nelle stesse condizioni del preparato precedente.

In grazia di questa estrema mobilità che varrebbe da sola a distinguere il germe nostro da quelli isolati da Burri e Stutzer, crediamo di dare a questo batterio il nome di *B. Denitrificans Agilis*.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma. Laboratorio batteriologico della divisione di sanità.

(2) Rend. Acc. Lincei, fasc. 9, 2° sem. 1896.

Non mostra alcuna tendenza a formare filamenti, nè siamo riusciti a dimostrarne la sporificazione.

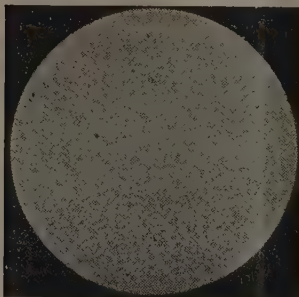


FIG. 3.

Bacilli da una cultura in brodo di 24 ore.

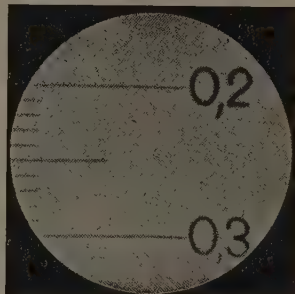


FIG. 4.

Micrometro obbiettivo fotografato nelle stesse condizioni del preparato precedente.

Caratteri di colorazione. Il bacillo si colora bene col metodo semplice a contatto delle soluzioni idro-alcooliche dei colori basici di anilina. Non conserva tinta di sorta sottoposto al trattamento di Gram.

Caratteri culturali. È anaerobio facoltativo. Sviluppa a 18°-20°, ma l'optimum è a 36°: preferisce i mezzi nutritivi cui venga aggiunto nitrato.

Cultura in gelatina a piatto. Vi si sviluppa lentamente: dopo 48-72 ore forma colonie piccole, di μ 150-170 di diametro, a contorno circolare e ben netto, con contenuto finamente granuloso, di color giallo chiaro. Non fluidifica. Se alla gelatina viene addizionato nitrato, alcune colonie si circondano di una bolla di gas.

Cultura per strisciamento in gelatina. Sviluppo poco abbondante lungo il percorso dell'ago. Non presenta nulla di caratteristico.

Cultura per infissione in gelatina. Lungo il percorso dell'ago si forma una riga bianca, sottile, meno spiccata nelle parti profonde dell'infissione. Nella gelatina nitrata lo sviluppo è più abbondante: si ha formazione di bolle che la spaccano in varî punti.

Cultura per strisciamento in agar. Sviluppa lungo il percorso dell'ago in forma di una striscia bianco sporca che va guadagnando in estensione.

Cultura per infissione in agar. Sviluppo poco abbondante lungo il percorso dell'ago: alla superficie si forma una sottile patina che presto la occupa ed invade tutta. Nell'agar con glucosio al 2% lo sviluppo ha gli stessi caratteri, ma è più abbondante. Nell'agar nitrato cresce rigogliosamente: si formano nella massa delle bolle ed infine l'agar viene spaccato dal gas.

Cultura in brodo. Intorbidita in primo tempo uniformemente la massa del brodo di Löffler. Dopo alcuni giorni i germi si depositano in forma di

una massa filamentosa, biancastra, mentre la parte superiore del liquido ritorna limpida. Nel brodo nitrato lo sviluppo è molto più abbondante e dopo 18-24 ore si ha formazione di schiuma a bolle finissime. La reazione del brodo si mantiene alcalina: non forma indolo.

Cultura su patate. Sulle patate naturalmente acide, come su quelle alcalinizzate con soluzione al 0,5 % di carbonato sodico si ha sviluppo lentissimo e poco abbondante. Forma una sottile patina di color giallo bruno sporco.

Potere patogeno. Abbiamo inoculato 1 cc. di cultura in brodo, di 24 ore, sottocute a diversi animali, cioè cavia, conigli, piccioni e topi. Nessuno di essi accennò a disturbi di sorta, tranne le cavia che presentarono un po' di reazione locale che andò poscia man mano dileguandosi.

Caratteri di resistenza. È molto sensibile al calore: la temperatura di 55° lo uccide in 5 minuti.

Le ricerche di Burri e Stutzer hanno dimostrato che gli alcali e gli acidi esercitano una grande influenza sui germi denitrificanti da essi isolati.

Abbiamo quindi creduto conveniente verificare come si comportasse verso tali sostanze il nostro *B. Denitrificans agilis*. Le prove furono fatte con acido cloridrico, solforico ed ossalico e con carbonato sodico.

A 4 tubi contenenti ciascuno 5 cc. di brodo nitrato, fu aggiunto rispettivamente 1-2-3-4 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di acido cloridrico. Lo stesso abbiamo praticato con acido solforico ed ossalico, e con carbonato sodico. In nessuno dei tubi il bacillo innestato ha sviluppato.

Riconoscendo da queste esperienze che il germe da noi studiato è molto sensibile all'azione degli acidi, abbiamo voluto ricercare se nella torba, la quale è un concime organico, azotato e leggermente acido, si compie il fenomeno della denitrificazione. Ci riserbiamo di rendere noti quanto prima i risultati di queste esperienze.

Chimica. — Sulla stabilità delle immidi di acidi bibasici⁽¹⁾.

Nota di A. MIOLATI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

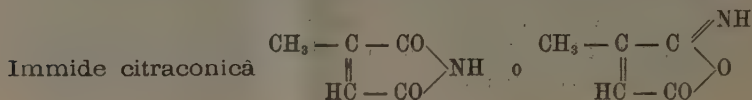
In una serie di Note precedenti, inserite nei Rendiconti di questa Accademia⁽²⁾, ho comunicato i risultati di ricerche fatte sulla stabilità delle immidi di acidi bibasici, studiata in relazione al numero degli atomi formanti la catena e alla natura dei gruppi ad essi uniti.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(²) Questi Rendiconti, vol. III, 1° sem., 515, 597 (1894); vol. IV, 1° sem., 351 (1895) vol. V, 1° sem., 88 (1896).

Le misure più sotto riferite sono in parte una continuazione dello studio intrapreso e in parte completano quanto ebbi occasione di dire nella mia prima Nota. In essa accennava al fatto che l'imide citraconica risultava meno stabile dell'imide pirotartarica, sebbene si fosse osservato come in generale i composti ciclici della serie maleica si formassero più facilmente di quelli della serie succinica. Tentai in quell'occasione di dare anche una spiegazione stereochimica del fenomeno, spiegazione che come dirò più sotto non è la sola che si presenti con qualche probabilità.

Do prima però i risultati delle misure fatte coll'imide citraconica e pirocinconica, riferendomi per quanto riguarda il metodo alle Note precedenti.



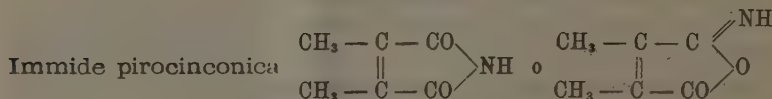
t	x	A-x	x:A-x	Ac
4	9,55	2,10	4,368	1,1370
5	9,90	1,75	5,314	1,1314
7	10,45	1,20	8,708	1,2440
8	10,59	1,06	9,991	1,2214
9	10,80	0,85	10,40	1,1555
10	10,87	0,78	13,94	1,3940

$$A = 11,65$$

$$Ac = 1,2139$$

L'imide citraconica si scompone con una velocità molto più grande che la corrispondente imide pirotartarica della serie succinica per cui

$$Ac = 0,001374.$$



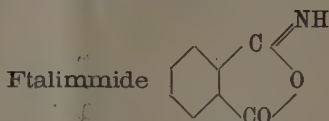
Fu preparata da un campione di anidride pirocinconica fornitomi gentilmente dall'egregio prof. G. Körner, a cui porgo anche qui i miei più vivi ringraziamenti.

t	x	A-x	x:A-x	Ac
4	6,34	5,31	1,194	0,2985
5	7,00	4,65	1,540	0,3080
6	7,35	4,30	1,709	0,2848
7	7,65	4,00	1,913	0,2732
8	8,40	3,25	2,584	0,3230
9	8,67	2,98	2,909	0,3232
10	8,95	2,70	3,314	0,3314
11	9,26	2,39	3,875	0,3523
13	9,52	2,13	4,367	0,3359
15	9,65	2,00	4,825	0,3216
17	9,88	1,77	5,582	0,3283
19	10,09	1,56	6,466	0,3403

$$A = 11,65$$

$$Ac = 0,3184$$

degli acidi chinolinico e cincomeronico, hanno dimostrato che questi composti sono meno stabili della succinimide stessa.

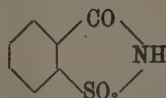


t	x	A-x	x:A-x	Ac
3	2,50	9,15	0,2732	0,09107
4	2,99	8,66	0,3453	0,08632
5	3,55	8,10	0,4382	0,08764
6	3,96	7,69	0,5150	0,08683
7	4,38	7,27	0,6026	0,08608
8	4,78	6,87	0,6959	0,08699
9	5,03	6,62	0,7598	0,08448
10	5,42	6,23	0,8700	0,08700
11	5,60	6,05	0,9255	0,08413
12	5,92	5,73	1,033	0,08600
13	6,20	5,45	1,138	0,08754
14	6,31	5,34	1,181	0,08435
15	6,57	5,08	1,293	0,08620
16	6,76	4,89	1,382	0,08637
17	7,00	4,65	1,505	0,08853
18	7,22	4,43	1,629	0,09050
19	7,35	4,30	1,709	0,08994

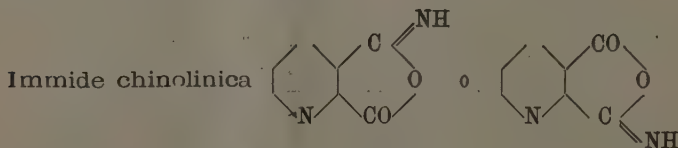
$$A = 11,65$$

$$Ac = 0,08705$$

Ho cercato anche di studiare l'imide dell'acido solfofenzoico, conosciuto in commercio col nome di saccarina,



per vedere se si comportava in modo analogo alla ftalimmide. Le misure non poterono però eseguirsi perchè la soluzione acquosa aveva reazione acida e diventava subito neutra per l'aggiunta di una molecola d'idrato sodico.



Venne preparata dall'acido chinolinico, ottenuto per ossidazione del

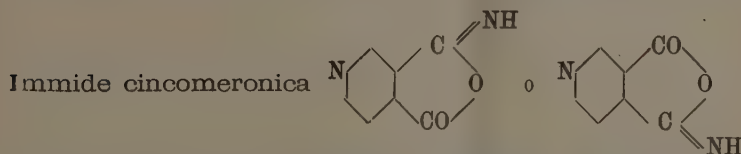
bleu d'indaco d'alizarina ⁽¹⁾ secondo il metodo dato recentemente da Philipps ⁽²⁾.

t	x	A-x	x:A-x	Ac
5	6,31	5,34	1,181	0,2362
6	7,33	4,32	1,696	0,2826
9	7,90	3,75	2,107	0,2341
10	8,37	3,28	2,552	0,2552
12	8,74	2,91	3,003	0,2502
13	8,94	2,71	3,268	0,2512
14	9,12	2,53	3,604	0,2574
16	9,40	2,25	4,178	0,2611
18	9,65	2,00	4,825	0,2680
20	9,80	1,85	5,297	0,2648

$$A = 11,65$$

$$Ac = 0,2561$$

L'imide chinolinica è circa tre volte meno stabile dell'imide ftalica.



L'acido cincomeronico necessario alla preparazione dell'imide fu ottenuto per ossidazione della chinoidina con acido nitrico, come hanno indicato H. Weidel e M. v. Schmidt ⁽³⁾.

t	x	A-x	x:A-x	Ac
4	7,35	4,30	1,709	0,4272
6	8,18	3,47	2,358	0,3930
8	8,76	2,89	3,031	0,3789
9	9,05	2,60	3,480	0,3866
10	9,24	2,41	3,834	0,3834
12	9,62	2,03	4,740	0,3950
13	9,70	1,95	4,974	0,3826
14	9,85	1,80	5,599	0,3999
16	10,11	1,55	6,516	0,4072
17	10,16	1,49	6,817	0,4010
18	10,25	1,40	7,323	0,4067
19	10,29	1,36	7,565	0,3981
21	10,42	1,23	8,470	0,4033
22	10,48	1,17	8,956	0,4071

$$A = 11,65$$

$$Ac = 0,3977$$

⁽¹⁾ Il bleu d'indaco d'alizarina mi venne gentilmente fornito dalla Direzione della « Badische Anilin- und Soda-Fabrik », a cui esprimo anche in questo luogo i miei vivi ringraziamenti.

⁽²⁾ Liebig's Annalen 288, 257, (1895).

⁽³⁾ Ber. XII, 1146.

Alle misure comunicate spero poterne aggiungere fra breve altre le quali confermino le vedute esposte nella presente Nota. Specialmente ora risalta la necessità di coordinare le costanti di velocità di scomposizione con altri dati fisici e soprattutto con misure ottiche e calorimetriche; soltanto con una tale coordinazione si potrà forse arrivare a chiarire la questione e a risolverla.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio CERRUTI fa omaggio, a nome dell'autore, della recente pubblicazione del Corrispondente E. CESÀRO, intitolata: *Lezioni di Geometria intrinseca*, e ne parla.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 6 dicembre 1896.

F. BRIOSCHI Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulle equazioni a derivate parziali del 2° ordine.* Nota del Socio U. DINI.

1. Si abbia un campo C a due variabili x e y , col contorno fisso, o in parte fisso e in parte variabile, e siano X , Y funzioni regolari in C , secondo le denominazioni del prof. L. Bianchi; cioè funzioni finite e continue o almeno atte alla integrazione e a un sol valore esse e le loro derivate in tutto C almeno fino a quell'ordine che avremo bisogno di considerare. Come è noto, e come si trova subito, avremo la formola:

$$(1) \quad \iint \left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} \right) dx dy = - \int \left(X \frac{\partial x}{\partial p} + Y \frac{\partial y}{\partial p} \right) ds,$$

l'integrale del 1° membro essendo esteso a C , e quello del 2° al suo contorno s , e p indicando la normale interna al contorno.

Mutando X in $U V$, e Y in $U_1 V_1$ avremo:

$$\iint \left(U \frac{\partial V}{\partial x} + U_1 \frac{\partial V_1}{\partial y} + V \frac{\partial U}{\partial x} + V_1 \frac{\partial U_1}{\partial y} \right) dx dy = - \int \left(UV \frac{\partial x}{\partial p} + U_1 V_1 \frac{\partial y}{\partial p} \right) ds,$$

e mutando ancora in questa:

$$U \text{ in } \alpha \frac{\partial U}{\partial x} + \beta \frac{\partial U}{\partial y} + \gamma U + \delta, \quad U_1 \text{ in } \alpha_1 \frac{\partial U_1}{\partial x} + \beta_1 \frac{\partial U_1}{\partial y} + \gamma_1 U_1 + \delta_1,$$

con $\alpha, \beta, \gamma \dots$ funzioni qualsiasi regolari delle variabili x, y , e anche, se

vuolsi, di una o più funzioni $\theta_1, \theta_2 \dots$ e delle loro derivate $\frac{\partial \theta_1}{\partial x}, \frac{\partial \theta_1}{\partial y}, \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial x^2} \dots$ dotate esse pure delle solite proprietà di essere regolari in campi relativi alle quantità $x, y, \theta_1, \theta_2 \dots \frac{\partial \theta_1}{\partial x} \dots$ considerate come se fossero altrettante variabili indipendenti, avremo la formola:

$$(2) \iint \left[\alpha \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \beta_1 \frac{\partial U_1}{\partial y} \frac{\partial V_1}{\partial y} + \beta \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial x} + \alpha_1 \frac{\partial U_1}{\partial x} \frac{\partial V_1}{\partial y} + \frac{\partial (\gamma UV)}{\partial x} + \right. \\ \left. + \frac{\partial (\gamma_1 U_1 V_1)}{\partial y} + \frac{\partial (\delta V)}{\partial x} + \frac{\partial (\delta_1 V_1)}{\partial y} + V \alpha \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + V_1 \beta_1 \frac{\partial^2 U_1}{\partial y^2} + V \beta \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \right. \\ \left. + V_1 \alpha_1 \frac{\partial^2 U_1}{\partial x \partial y} + V \frac{\partial \alpha}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial x} + V_1 \frac{\partial \beta_1}{\partial y} \frac{\partial U_1}{\partial y} + V \frac{\partial \beta}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + V_1 \frac{\partial \alpha_1}{\partial y} \frac{\partial U_1}{\partial x} \right] dx dy = \\ = - \int \left[\left(\alpha \frac{\partial U}{\partial x} + \beta \frac{\partial U}{\partial y} + \gamma U + \delta \right) V \frac{\partial x}{\partial p} + \left(\alpha_1 \frac{\partial U_1}{\partial x} + \beta_1 \frac{\partial U_1}{\partial y} + \right. \right. \\ \left. \left. + \gamma_1 U_1 + \delta_1 \right) U \frac{\partial y}{\partial p} \right] ds,$$

dove le derivate di α, β, \dots s'intende che siano calcolate colle regole delle funzioni composte, considerandovi $\theta_1, \theta_2 \dots \frac{\partial \theta_1}{\partial x}, \frac{\partial \theta_1}{\partial y} \dots$ come funzioni di x e y ; e quando si cangino fra loro U e V , e così pure fra loro U_1 e V_1 si ha un'altra formola simile che sottratta da questa dà la seguente:

$$(3) \iint \left[\beta \left(\frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \alpha_1 \left(\frac{\partial U_1}{\partial x} \frac{\partial V_1}{\partial y} - \frac{\partial U_1}{\partial y} \frac{\partial V_1}{\partial x} \right) - \frac{\partial \{ \delta (U - V) \}}{\partial x} - \right. \\ \left. - \frac{\partial \{ \delta_1 (U_1 - V_1) \}}{\partial y} + V \alpha \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + V_1 \beta_1 \frac{\partial^2 U_1}{\partial x^2} - U \alpha \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - U_1 \beta_1 \frac{\partial^2 V_1}{\partial y^2} + \right. \\ \left. + V \beta \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + V_1 \alpha_1 \frac{\partial^2 U_1}{\partial x \partial y} - U \beta \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} - U_1 \alpha_1 \frac{\partial^2 V_1}{\partial x \partial y} + \frac{\partial \alpha}{\partial x} \left(V \frac{\partial U}{\partial x} - U \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \right. \\ \left. + \frac{\partial \alpha_1}{\partial y} \left(V_1 \frac{\partial U_1}{\partial x} - U_1 \frac{\partial V_1}{\partial x} \right) + \frac{\partial \beta}{\partial x} \left(V \frac{\partial U}{\partial y} - U \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \right. \\ \left. + \frac{\partial \beta_1}{\partial y} \left(V_1 \frac{\partial U_1}{\partial y} - U_1 \frac{\partial V_1}{\partial y} \right) \right] dx dy = - \int \left[\alpha \left(V \frac{\partial U}{\partial x} - U \frac{\partial V}{\partial x} \right) \frac{\partial x}{\partial p} + \right. \\ \left. + \beta \left(V \frac{\partial U}{\partial y} - U \frac{\partial V}{\partial y} \right) \frac{\partial x}{\partial p} + \delta (V - U) \frac{\partial x}{\partial p} + \alpha_1 \left(V_1 \frac{\partial U_1}{\partial x} - U_1 \frac{\partial V_1}{\partial x} \right) \frac{\partial y}{\partial p} + \right. \\ \left. + \beta_1 \left(V_1 \frac{\partial U_1}{\partial y} - U_1 \frac{\partial V_1}{\partial y} \right) \frac{\partial y}{\partial p} + \delta_1 (V_1 - U_1) \frac{\partial y}{\partial p} \right] ds.$$

2. Queste formole (2) e (3) (che potrebbero estendersi anche al caso di più di due variabili) quando si particolarizzano le $\alpha, \beta \dots$ e si stabiliscano relazioni speciali fra le U, V, U_1, V_1 , danno luogo ad altre, che applicate

allo studio delle equazioni a derivate parziali del 2° ordine conducono a risultati, alcuni dei quali naturalmente sono noti, ma dal cui insieme apparisce che certe particolarità date finora soltanto per equazioni speciali si applicano in casi differenti e ben più estesi. Alcuni di questi risultati, che non sono forse i più importanti, ma dai quali giova incominciare per l'ordine da dare a queste ricerche, vengono esposti in questa Nota.

Si supponga dapprima che nella (2) le quattro funzioni U, V, U_1, V_1 siano tutte eguali fra loro e ad U . Avremo la formola:

$$(4) \quad \iint \left[\alpha \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + (\alpha_1 + \beta) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \beta_1 \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 + \delta \frac{\partial U}{\partial x} + \delta_1 \frac{\partial U}{\partial y} + \right. \\ \left. + \left\{ \alpha \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + (\alpha_1 + \beta) \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \beta_1 \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_1}{\partial y} + 2\gamma \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \beta_1}{\partial x} + 2\gamma_1 \right) \frac{\partial U}{\partial y} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x} + \frac{\partial \gamma_1}{\partial y} \right) U + \frac{\partial \delta}{\partial x} + \frac{\partial \delta_1}{\partial y} \right\} U \right] dx dy = \\ = - \int \left[\alpha \frac{\partial U}{\partial x} + \beta \frac{\partial U}{\partial y} + \gamma U + \delta \right] \frac{\partial x}{\partial p} + \left(\alpha_1 \frac{\partial U}{\partial x} + \beta_1 \frac{\partial U}{\partial y} + \gamma_1 U + \delta_1 \right) \frac{\partial y}{\partial p} \Big] U ds,$$

che varrà per qualunque funzione U regolare entro C , e con $\alpha, \alpha_1, \beta \dots$ funzioni esse pure regolari che noi particolarizzeremo in varî modi.

Così cambiando α in $V \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}$, α_1 , e β in $-V \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y}$, β_1 in $V \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}$ con V e θ funzioni regolari nel solito campo, e supponendo $\gamma = \gamma_1 = \delta = \delta_1 = 0$ avremo la formola:

$$(5) \quad \iint \left[V \left\{ \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 - 2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 \right\} + UV \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \right. \right. \\ \left. \left. - 2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) + U \left\{ \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right\} \right] dx dy = - \int \left[\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \frac{\partial U}{\partial y} \right) \frac{\partial x}{\partial p} + \right. \\ \left. + \left(- \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \frac{\partial U}{\partial y} \right) \frac{\partial y}{\partial p} \right] UV ds,$$

che vale qualunque siano le funzioni U, V, θ purchè regolari in C ; e da questa prendendo una volta $V = 1$, e un'altra $V = U$, avremo le formole:

$$(6) \quad \iint \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 - 2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 + U \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \right. \right. \\ \left. \left. - 2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) \right] dx dy = - \int \left[\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \frac{\partial U}{\partial y} \right) \frac{\partial x}{\partial p} + \right. \\ \left. + \left(- \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \frac{\partial U}{\partial y} \right) \frac{\partial y}{\partial p} \right] U ds;$$

$$(7) \iint U^2 \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial^2 y} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) dx dy + 2 \iint U \left\{ \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 - \right. \\ \left. - 2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 \right\} dx dy = - \int \left[\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \frac{\partial U}{\partial y} \right) \frac{\partial x}{\partial p} + \right. \\ \left. + \left(- \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \frac{\partial U}{\partial y} \right) \frac{\partial y}{\partial p} \right] U^2 ds,$$

delle quali ci varremo anche più oltre.

3. Valendosi della formola (4) anche col cambiarvi α in $a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}$, α_1 e β in $b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}$, e β_1 in $c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$, con a, b, c, h funzioni regolari in C , e supponendo $\delta = \delta_1 = 0$ troveremo l'altra:

$$(8) \iint \left[\left(a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \left(c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 + \right. \\ \left. + \left\{ a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2 b \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + 2 h \left\{ \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right\} + \right. \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{\partial h}{\partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + 2 \gamma \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial b}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} - \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \frac{\partial h}{\partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2 \gamma_1 \right) \frac{\partial U}{\partial y} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x} + \frac{\partial \gamma_1}{\partial y} \right) U \right\} U \right] dx dy = \\ = - \int \left[\left\{ \left(a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial y} + \gamma U \right\} \frac{\partial x}{\partial p} + \right. \\ \left. + \left\{ \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \left(c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right) \frac{\partial U}{\partial y} + \gamma_1 U \right\} \frac{\partial y}{\partial p} \right] U ds;$$

e se, indicando con m e n altre funzioni indeterminate ma regolari esse pure entro C , poniamo:

$$(9) \begin{cases} 2 \gamma = - \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{\partial b}{\partial y} - \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial h}{\partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + 2 m, \\ 2 \gamma_1 = - \frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - \frac{\partial h}{\partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2 n, \end{cases}$$

e supponiamo inoltre che U sia un' integrale regolare entro C della equazione a derivate parziali del 2° ordine:

$$(10) a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2 b \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + 2 h \left\{ \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right\} + l = 0,$$

ove anche l lo supporremo ora, come a, b, c, h, m, n , funzione regolare di $x, y, U, \frac{\partial U}{\partial x}, \frac{\partial U}{\partial y}, \dots$, la precedente darà luogo all'altra:

$$\begin{aligned}
 (11) \quad & \iint \left[\left(a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \left(c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 - \right. \\
 & - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 b}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \right. \\
 & \left. \left. - 2 \frac{\partial m}{\partial x} - 2 \frac{\partial n}{\partial y} \right) U^2 + 2 m U \frac{\partial U}{\partial x} + 2 n U \frac{\partial U}{\partial y} - l U \right] dx dy = \\
 & = - \int \left[\left\{ \left(a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial y} + r U \right\} \frac{\partial x}{\partial p} + \right. \\
 & \left. + \left\{ \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \left(c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right) \frac{\partial U}{\partial y} + r_1 U \right\} \frac{\partial y}{\partial p} \right] U ds,
 \end{aligned}$$

ove nel secondo membro γ e γ_1 si intendono determinate dalle (9); e da questa, valendosi della formola che si ha dalla (7) col farvi $\theta = h$, otterremo subito la formola seguente:

$$\begin{aligned}
 (12) \quad & \iint \left[\left(a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + U \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - U \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \right. \\
 & + \left(c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + U \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 b}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial m}{\partial x} - \right. \\
 & \left. \left. - 2 \frac{\partial n}{\partial y} \right) U^2 + 2 m U \frac{\partial U}{\partial x} + 2 n U \frac{\partial U}{\partial y} - l U \right] dx dy = - \int L U ds
 \end{aligned}$$

dove:

$$\begin{aligned}
 (13) \quad L = & \left\{ \left(a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{1}{2} U \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - \frac{1}{2} U \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial y} - \right. \\
 & - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{\partial h}{\partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - 2 m \right) U \left\} \frac{\partial x}{\partial p} + \left\{ \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - \right. \right. \\
 & - \frac{1}{2} U \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \left(c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{1}{2} U \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial b}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} - \right. \\
 & \left. \left. - \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \frac{\partial h}{\partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - 2 n \right) U \right\} \frac{\partial y}{\partial p};
 \end{aligned}$$

e quando la funzione l che figura nella (10) sia tale che valendosi delle formole precedenti o con altre trasformazioni opportune si possa scrivere:

$$(14) \quad \iint l U dx dy = \iint (l_1 U^2 + l_2 U) dx dy - \int \left(L_1 \frac{\partial x}{\partial p} + L_2 \frac{\partial y}{\partial p} \right) U ds,$$

la formola precedente diverrà:

$$\begin{aligned}
 (15) \quad & \iint \left[\left(a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + U \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - U \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \right. \\
 & + \left(c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + U \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 b}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial m}{\partial x} - \right. \\
 & \left. \left. - 2 \frac{\partial n}{\partial y} + 2 l_1 \right) U^2 + 2 m U \frac{\partial U}{\partial x} + 2 n U \frac{\partial U}{\partial y} - l_2 U \right] dx dy = - \int \bar{L} U ds,
 \end{aligned}$$

dove $\bar{L} = L + L_1 \frac{\partial x}{\partial p} + L_2 \frac{\partial y}{\partial p}$; e così in particolare quando la equazione data (10) abbia la forma seguente:

$$(16) a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + 2h \left\{ \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right\} + 2d \frac{\partial U}{\partial x} + 2e \frac{\partial U}{\partial y} + gU = g_0,$$

dove le a, b, c, h, d, e, g, g_0 sono al solito funzioni regolari di $x, y, U, \frac{\partial U}{\partial x}, \dots$,

siccome allora si ha $l = 2d \frac{\partial U}{\partial x} + 2e \frac{\partial U}{\partial y} + gU - g_0$, e quindi:

$$\iint l U dx dy = - \int \left(d \frac{\partial x}{\partial p} + e \frac{\partial y}{\partial p} \right) U^2 ds - \iint \left[\left(\frac{\partial d}{\partial x} + \frac{\partial e}{\partial y} - g \right) U^2 + g_0 U \right] dx dy$$

potremo porre nelle (15) $l_1 = -\frac{\partial d}{\partial x} - \frac{\partial e}{\partial y} + g, l_2 = -g_0, L_1 = dU, L_2 = eU$.

E così se nel campo C (il contorno inclusivo) si U che le altre funzioni a, b, c, \dots sono regolari e sul contorno si ha $U = 0$, allora nel caso della equazione (10) avremo dalla (15):

$$(17) \iint \left[\left(a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + U \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - U \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \right. \\ \left. + \left(c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + U \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 b}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial m}{\partial n} - \right. \right. \\ \left. \left. - 2 \frac{\partial n}{\partial y} + 2 l_1 \right) U^2 + 2m U \frac{\partial U}{\partial x} + 2n U \frac{\partial U}{\partial y} - l_2 U \right] dx dy = 0,$$

e nel caso della equazione (16) avremo questa stessa equazione (17) nella quale sia fatto:

$$l_1 = -\frac{\partial d}{\partial x} - \frac{\partial e}{\partial y} + g, \quad l_2 = -g_0,$$

talchè si può evidentemente asserire che « se in un campo C le funzioni « $U, a, b, c \dots$ sono regolari, e U è un integrale delle equazioni (10) o (16) « che sul contorno di C è sempre zero, la quantità:

$$(18) H = \left(a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + U \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - U \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \\ + \left(c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + U \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 b}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - \right. \\ \left. - 2 \frac{\partial m}{\partial x} - 2 \frac{\partial n}{\partial y} + 2 l_1 \right) U^2 + 2m U \frac{\partial U}{\partial x} + 2n U \frac{\partial U}{\partial y} - l_2 U$$

« nel caso della equazione (10), o l'altra che si ha da questa col farvi:

$$(19) \quad l_1 = -\frac{\partial d}{\partial x} - \frac{\partial e}{\partial y} + g, \quad l_2 = -g_0$$

« nel caso della equazione (16), non potranno dove sono diverse da zero entro C
 « avere sempre lo stesso segno »; e quindi « se le particolarità delle equazioni
 « stesse (10) e (16) portassero che dove le quantità $U, \frac{\partial U}{\partial x}, \frac{\partial U}{\partial y}$ fossero di-
 « verse da zero le quantità stesse H avessero un medesimo segno si dovrà
 « concludere che dall'essere $U=0$ sul contorno di C ne verrà che U sia
 « zero in tutto C ». Ciò sempre bene inteso quando U e le altre funzioni
 a, b, c, \dots debbano essere regolari in tutti i punti di C (incl. il contorno).

4. E così evidentemente si può senz'altro affermare che se una equazione
 a derivate parziali del 2° ordine:

$$(20) \quad F(x, y, z, p, q, r, s, t) = 0$$

dove p, q, r, s, t , secondo le notazioni di Monge, indicano appunto le derivate
 della funzione z di x e y , è tale che indicando con z_1 e z_2 due suoi integrali,
 la loro differenza $U = z_1 - z_2$ è un integrale di una equazione (10) o (16)
 per la quale le quantità H vengano a soddisfare alle condizioni precedenti
 entro C, allora « gli integrali z della equazione stessa (20) saranno perfetta-
 « mente determinati in tutto il campo C quando siano dati i loro valori al
 « contorno, e in tutto C (il contorno incluso) tanto gli integrali quanto le varie
 « funzioni che compariscono nella equazione data debbano essere regolari ».
 « E se queste particolarità non si verificheranno che in porzioni speciali del
 « piano (x, y) , il teorema varrà soltanto pei campi C che cadono in queste
 « porzioni di piano ».

5. Questi risultati, che appariscono ora sotto una forma molto complica-
 ta a causa della complicazione che si ha nelle espressioni di H, danno luogo
 a conseguenze semplici e notevolissime.

Si osservi per questo dapprima che quando le quantità H dove fossero
 diverse da zero presentassero la particolarità di avere sempre lo stesso segno,
 si può senza limitare la generalità supporre che siano positive, perchè ove
 non lo fossero basterebbe cambiare il segno di tutta la equazione data
 (10) o (16); e si osservi inoltre che quando questa equazione abbia il termine
 in $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2$, limitandosi a quei campi C nei quali il coefficiente h
 di questo termine non è mai zero, si potrà sempre, quando si voglia, sup-
 porre di averlo ridotto al caso di $h = \pm 1$, bastando per questo dividere
 la equazione per h , o per $-h$ secondochè h in C sarà positiva o nega-
 tiva; ma noi qui, non volendo possibilmente introdurre pel campo C la li-
 mitazione ora indicata, cioè quella di dovere richiedere che in C non sia
 mai $h = 0$, non ci varremo di questa osservazione altrochè quando ciò sia
 necessario per certe semplificazioni che occorresse fare nelle formole, o quando
 il campo C sia già dato e si sappia che in esso h è diverso da zero.

Ciò posto, incominciamo dall'osservare che nei valori di H figura una forma di 2° grado in $\frac{\partial U}{\partial x}$ e $\frac{\partial U}{\partial y}$, quella cioè formata dai primi tre termini; ma nei casi particolari altri termini simili potranno aversi anche dalle altre parti di H e questi potranno riunirsi ai primi. Così facendo, ove ne sia il caso, si vede che i valori di H potranno essere inclusi nella espressione unica:

$$(21) \quad \lambda \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + 2\mu \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 + \left(\lambda_1 + \frac{\partial m}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial y} \right) U^2 + \\ + 2m U \frac{\partial U}{\partial x} + 2n U \frac{\partial U}{\partial y} + \lambda_2 U,$$

dove le $\lambda, \mu, \nu, \lambda_1, \lambda_2$ sono quantità che dipendono dalla equazione data, e m e n sono ancora quantità indeterminate delle quali potremo disporre nel modo che più ci tornerà comodo, ma sempre però procurando che si mantengano regolari in tutto C .

Fermandoci ora in modo speciale sulla forma:

$$(22) \quad \lambda \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + 2\mu \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2,$$

consideriamo il caso in cui il determinante $\lambda\nu - \mu^2$ di questa forma non è mai negativo in tutto C , senza però che si abbia mai $\lambda = \mu = 0$ che porterebbe anche $\mu = 0$.

In questo caso la (22) potrà porsi sotto la forma:

$$(23) \quad \left(A \frac{\partial U}{\partial x} + B \frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 + \left(A_1 \frac{\partial U}{\partial x} + B_1 \frac{\partial U}{\partial y} \right)^2,$$

dove alcune delle A, B, A_1, B_1 , possono anche essere zero, e propriamente dovendosi prendere

$$(24) \quad \begin{cases} A = \sqrt{\lambda} \sin \varphi, & B = \sqrt{\nu} \sin \theta \\ A_1 = \sqrt{\lambda} \cos \varphi, & B_1 = \sqrt{\nu} \cos \theta \end{cases}$$

con φ e θ legate dalla relazione $\sqrt{\lambda\nu} \cos(\varphi - \theta) = \mu$, per modo che una di queste quantità φ e θ resta arbitraria; e ciò supposto, come può sempre intendersi nel caso attuale, che λ e ν non siano negativi; e nel caso che una delle due quantità λ e ν p. es. ν sia sempre zero in C , con che anche $\mu = 0$, allora, intendendo che B e B_1 siano zero senz'altro, non figurerà più nelle nostre formole il θ , e il φ resterà arbitrario.

Ma la (23) può scriversi così:

$$\left(A \frac{\partial U}{\partial x} + B \frac{\partial U}{\partial y} + CU \right)^2 + \left(A_1 \frac{\partial U}{\partial x} + B_1 \frac{\partial U}{\partial y} + C_1 U \right)^2 - (C^2 + C_1^2) U^2 - \\ - 2(AC + A_1 C_1) U \frac{\partial U}{\partial x} - 2(BC + B_1 C_1) U \frac{\partial U}{\partial y},$$

quindi evidentemente se determiniamo m colle formole:

$$(25) \quad m = AC + A_1 C_1, \quad n = BC + B_1 C_1,$$

i valori (21) di H prenderanno la forma seguente:

$$(26) \quad \left(A \frac{\partial U}{\partial x} + B \frac{\partial U}{\partial y} + CU \right)^2 + \left(A_1 \frac{\partial U}{\partial x} + B_1 \frac{\partial U}{\partial y} + C_1 U \right)^2 + \\ + \left(\lambda_1 + \frac{\partial m}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial y} - C^2 - C_1^2 \right) U^2 + \lambda_2 U,$$

nella quale C e C_1 sono arbitrari, come lo è ancora una delle due funzioni φ e θ .

Ma, profittando ora delle arbitrarietà che abbiamo in queste funzioni, si vede subito che se s'indica con τ una quantità, costante o variabile, ma regolare, e sempre diversa da zero in tutti i punti interni a C , allora prese arbitrariamente due delle quantità C, C_1, φ, θ si potranno determinare le altre due in modo che il coefficiente di U^2 in H sia eguale a τ^2 (1); e quindi evidentemente si può ora affermare che le quantità H saranno diverse da zero e positive in tutto C , a meno che non sia sempre $U = 0$, se il termine $\lambda_2 U$ nella espressione (21) di H non sarà mai negativo entro C .

(1) Considerando ad es. il caso in cui $\lambda\nu - \mu^2$ non è mai zero entro C , con che λ e ν non saranno certamente zero, potremo prendere $\theta = 0, C_1 = 0$ con che sarà $\cos \varphi = \pm \frac{\mu}{\sqrt{\lambda\nu}}$, $m = AC, n = 0$ e A non si accosterà a zero più di un certo numero; e quindi determineremo il valore di m e in conseguenza anche quello di C integrando la equazione $\frac{\partial m}{\partial x} - \frac{1}{A^2} m^2 = \tau^2 - \lambda_1$.

Nè poi nostri teoremi farà difficoltà l'ipotesi ammessa da noi che i coefficienti della equazione data (10) o (16) possano contenere U e le sue derivate; perchè ammesso anche che esistesse una funzione U integrale della equazione stessa che, pure essendo zero sul contorno di C , non fosse zero nell'interno di questo campo e ivi fosse regolare, applicando le formole precedenti a questa funzione speciale U si giungerebbe agli stessi risultati e si cadrebbe in contraddizione.

E del resto bastando pei nostri teoremi che nella espressione (21) di H il coefficiente di U^2 sia sempre positivo e discosto da zero per una quantità comunque piccola e positiva ε , per modo cioè che sia $\lambda_1 + \frac{\partial m}{\partial x} - \frac{1}{A^2} m^2 \geq \varepsilon$, e dovendo entro C la U essere sempre finita insieme alle sue derivate prime e seconde, si vede chiaro che se si indicano con A_0 e $\bar{\lambda}_1$ i limiti inferiori dei valori che si hanno per A^2 e per λ_1 entro C per valori qualsiasi di U e delle sue derivate che non superano in valore assoluto quantità comunque grandi ma finite, basterà che si determini m colla equazione $\frac{\partial m}{\partial x} = \bar{\lambda}_1 + \varepsilon + \frac{1}{A_0^2} m^2$, con che risulterà determinata anche la parte del piano nella quale, restandovi regolare m , potrà esservi preso sempre il campo C .

Se poi si avesse $\lambda\nu - \mu^2 = 0$, senza che fossero $\lambda = \nu = \mu = 0$, questo processo con leggere modificazioni si applicherebbe ugualmente.

Se poi λ e ν entro C, pur non cambiando segno non fossero mai positivi, allora pel termine in U^2 in H si giungerebbe alle stesse conseguenze sostituendo però $-\tau^2$ a τ^2 , e perchè i teoremi continuassero a sussistere bisognerebbe che i termini $\lambda_2 U$ in H non fossero mai positivi entro C.

E così in particolare, intendendo ora che la espressione (21) di H sia appunto la (18), si vede subito che se nel caso della equazione (10) la quantità corrispondente l_2 determinata dalla (14) (che potrà quindi essere anche la stessa l) sarà zero in tutto C, o se, nel caso della equazione (16) sarà zero il g_0 , o queste quantità l_2 (o l) e g_0 potranno ridursi zero con opportune trasformazioni, basterà assicurarsi che il determinante della forma (22) corrispondente, cioè di:

$$(27) \left(a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + U \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - U \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \\ + \left(c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + U \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2$$

è positivo o zero in tutto C, per essere certi che l'essere $U = 0$ sul contorno porta che U sia zero in tutto il campo, tanto nel caso della equazione (10) quanto in quello della equazione (16). E in corrispondenza sussiste il teorema della unicità degli integrali della equazione (20) quando sono dati i valori al contorno.

In questo caso poi di $l_2 = 0$ o $g_0 = 0$ non vi è da occuparsi in modo speciale del segno dei coefficienti di $\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2$ o $\left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2$ nella forma (27), ma basta assicurarsi che questo non cambia mai entro C.

6. Considerando ora in modo speciale la forma ridotta (27), osserviamo che il suo determinante sarà:

$$(28) ac - b^2 + h \left\{ a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + h \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) \right\} + \\ + U \left\{ a \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + U \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) \right\} + \\ + hU \left\{ \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right\},$$

e a seconda dei valori di h che evidentemente, fuori che nel caso in cui $h = 0$ in C, possono variarsi a piacere perchè la equazione data (10) o (16) può intendersi moltiplicata per un fattore finito qualsiasi, avremo per questo determinante diversi valori.

Nel caso particolare di $h = 0$, cioè quando la equazione data manca del termine in $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2$ questo determinante si riduce a quello $ac - b^2$ dei coefficienti dei primi tre termini della equazione data; fuori di questo

caso, basta avere riguardo alla equazione (10) per vedere ad es. che per h costante o anche per h funzione di primo grado in x e y esso prende la forma

$$ac - b^2 - h \left\{ l + h \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) \right\},$$

mentre per $h = \pm U$ esso diviene $ac - b^2 \mp 2 l U$; e si conclude quindi che:

a) nel caso delle equazioni della forma:

$$(29) \quad a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + l = 0,$$

che mancano cioè del termine in $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2$, i soliti teoremi var-

ranno certamente in un campo C nel quale tutte le funzioni sono regolari quando ci si possa in qualche modo assicurare che « nello stesso campo uno « almeno dei coefficienti a e c e le due quantità $ac - b^2$ e $-l_2 U$ non sono « mai negative ».

b) nel caso delle equazioni della forma (10) nelle quali h sia già o venga ridotta ad essere una costante o una funzione di primo grado in x e y , basterà in qualche modo assicurarsi che « entro C una almeno delle quantità

$$a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}, \quad o \quad c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$$

« e le due

$$ac - b^2 - h \left\{ l + h \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) \right\}, \quad e \quad -l_2 U$$

« non sono mai negative ».

c) nel caso in cui la equazione data (10) sia già o venga ridotta alla forma:

$$(30) \quad a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \pm 2U \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) + l = 0,$$

basterà che in qualche modo ci si assicuri che « entro C una almeno delle « due quantità

$$a \pm 2U \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}, \quad c \pm 2U \frac{\partial^2 U}{\partial x^2},$$

« e le due

$$ac - b^2 \mp 2 l U, \quad e \quad -l_2 U$$

« non sono mai negative; e nel caso particolare in cui in questa equazione (30) « l e quindi anche l_2 sono nulli, le varie condizioni ora indicate si riducono « a quelle che entro C $ac - b_2$ non sia mai negativa, e che una almeno « delle due quantità $a \pm 2U \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}$, $c \pm 2U \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$ non muti mai di segno ».

In tutte queste espressioni poi quando le equazioni che si considerano rientrano nella forma (16) bisognerà fare:

$$l = 2d \frac{\partial U}{\partial n} + 2e \frac{\partial U}{\partial y} + gU - g_0, \quad l_2 = -g_0;$$

d) e così quando la equazione data abbia la forma (16) e manchi del termine in $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2$ cioè sia:

$$(31) \quad a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + 2d \frac{\partial U}{\partial x} + 2e \frac{\partial U}{\partial y} + gU = g_0;$$

« allora le condizioni del caso a) si riducono all'essere uno almeno dei coefficienti a e c , e le due quantità $ac - b^2$ e $g_0 U$ sempre positive o nulle nel « campo C ».

e) Invece se la equazione data ha il termine in $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2$, ma manca di quelli in $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}$, $\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}$, cioè se essa ha la forma:

$$(32) \quad \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 + l = 0$$

che corrisponde ad $a = b = c = 0$, $h = \frac{1}{2}$, allora « le condizioni del caso b) si « riducono all'essere una almeno delle derivate $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$ o $\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}$, e le due quantità — l , — $l_2 U$, o le due $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2$, — $l_2 U$ sempre positive o nulle nel campo C ».

7. Per ognuno di questi casi poi è da osservare che quando non è conosciuto anticipatamente l'integrale U della equazione data al quale questi risultati vogliono applicarsi, l'esame dei segni delle quantità da considerarsi presenterà difficoltà gravissime per la presenza dello stesso integrale U e delle sue derivate; però si comprende che per speciali composizioni dei coefficienti delle equazione data (10) o (16) potrà anche talvolta questo esame farsi semplicemente; e potrà anche darsi che venga semplificato dalla natura stessa del problema al quale la equazione data si riferisce.

Così ad es. se questa equazione si riferisce a superficie speciali, la circostanza che il segno del binomio $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2$ corrisponde precisamente a quella della curvatura della superficie, potrà giovare per l'esame del segno delle quantità che dovremo considerare.

Nel prossimo fascicolo sarà dato il seguito di questo studio.

Astronomia. — *Sulle macchie e facole solari osservate al R. Osservatorio del Collegio Romano durante il 3° trimestre del 1896.* Nota del Socio P. TACCHINI.

Ho l'onore di presentare all'Accademia i risultati delle osservazioni di macchie e facole eseguite durante il 3° trimestre del 1896. La stagione fu al solito molto favorevole per queste osservazioni, che furono fatte da me in 61 giornate e in 25 dall'assistente sig. dott. Palazzo.

1896

MESI	Numero dei giorni di osservazione	Frequenza delle macchie	Frequenza dei fori	Frequenza delle M+F	Frequenza dei giorni senza M+F	Frequenza dei giorni con soli F	Frequenza dei gruppi di macchie	Media estensione delle macchie	Media estensione delle facole
Luglio . . .	30	5,57	5,67	11,24	0,00	0,00	3,00	42,07	86,83
Agosto . . .	27	3,04	3,30	6,34	0,11	0,00	1,78	20,82	72,41
Settembre .	29	7,31	17,28	24,59	0,00	0,00	3,42	63,38	63,97
Trimestre .	86	5,36	8,84	14,20	0,04	0,00	2,76	43,74	74,59

In questo trimestre è notevole il minimo secondario delle macchie avvenuto nel mese di Agosto, paragonabile con quello del Maggio ultimo. Il Settembre invece figura molto ricco di macchie, in causa specialmente del bellissimo gruppo visibile dal 10 al 22 e che nel giorno 16 di detto mese si componeva di 27 fori e 16 macchie, sottendendo un'angolo di oltre 6 minuti, cioè due quinti circa del raggio del disco solare: perciò le medie risultano un poco superiori a quelle trovate per il trimestre precedente. Faremo inoltre rimarcare che verso la metà di ciascun mese ebbe luogo una maggiore frequenza nelle macchie, mentre si trovarono scarse in principio e fine di mese, ciò che dimostra come in questo periodo la formazione delle macchie sia avvenuta di preferenza in una regione speciale del sole.

Astronomia. — *Sulle osservazioni spettroscopiche del bordo solare, fatte al R. Osservatorio del Collegio Romano nel 3° trimestre del 1896.* Nota del Socio P. TACCHINI.

Per le protuberanze solari il numero delle giornate di osservazione fu di 80 ed è curioso che il numero minore di osservazioni si trova in Agosto, che per solito è uno dei mesi più favorevoli per l'esame della cromosfera solare.

In Agosto infatti il cielo di giorno fu quasi sempre caliginoso, per modo che spesso le protuberanze del sole vedevansi poco bene. Ecco i risultati ottenuti:

1896

MESI	Numero dei giorni di osservazione	Medio numero delle protuberanze per giorno	Media altezza per giorno	Estensione media	Media delle massime altezze	Massima altezza osservata
Luglio . . .	30	4,26	36,2	1,8	45,2	75
Agosto . . .	24	4,00	34,6	1,5	42,7	75
Settembre .	26	3,77	34,9	1,2	43,6	84
Trimestre .	80	4,03	35,3	1,5	43,9	84

Nel fenomeno delle protuberanze non risultarono variazioni sensibili in confronto del precedente trimestre, esso cioè si mantenne quasi stazionario. Le osservazioni furono fatte da me in 58 giornate e in 22 dall'assistente sig. Palazzo. In occasione poi dell'eclisse totale di sole, che ebbe luogo nel mattino del 9 Agosto, procurai di fare ripetute osservazioni del bordo, che in seguito a richieste abbiamo comunicato a Londra e Pietroburgo, ed ora aggiungo in questa Nota i risultati ottenuti dalle mie osservazioni circa la frequenza in latitudine delle protuberanze ai bordi orientale ed occidentale nei primi 17 giorni di detto mese, dati che possono interessare a coloro, che hanno ottenuto buone fotografie della corona solare.

1896

Dal 1° al 17 Agosto.

Frequenza delle protuberanze all' E	Latitudine	Frequenza delle protuberanze al W
0	90 + 80'	0
0	80 + 70	0
0	70 + 60	0
0	60 + 50	4
2	50 + 40	5
8	40 + 30	2
7	30 + 20	0
2	20 + 10	0
1	10 . 0	2
4	0 — 10	5
2	10 — 20	3
5	20 — 30	3
1	30 — 40	2
0	40 — 50	1
0	50 — 60	0
0	60 — 70	0
0	70 — 80	0
0	80 — 90	0

Le protuberanze osservate furono 54, delle quali 29 boreali e 25 australi. La maggiore frequenza si trova dal polo boreale all'equatore per Est, e la minima dall'equatore al polo Sud egualmente al bordo orientale, benchè possa dirsi che la frequenza è pressochè la stessa negli altri due quadranti.

Chimica. — *Intorno ad alcune reazioni dei fluoruri metallici.* Nota del Socio PATERNÒ e del dott. U. ALVISI.

Matematica. — *Di alcuni invarianti relativi alle equazioni lineari alle derivate parziali del 2° ordine e del loro uso.* Nota del dott. PIETRO BURGATTI, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Queste due Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Descrizione di alcuni semplici apparecchi per la determinazione del peso molecolare dei corpi in soluzione diluita* (¹). Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio BLASERNA.

1. Questi apparecchi sono fondati sulla misura col metodo statico della differenza di tensione di vapore fra solvente e soluzione, e sull'applicazione della nota legge di Ostwald e Raoult relativa a tale differenza.

Sebbene il metodo statico per la misura delle tensioni di vapore delle soluzioni sia stato usato da insigni sperimentatori (Raoult, Tammann ecc.) e sebbene sia stato dimostrato da Regnault, Ramsay, ecc., che i risultati forniti da esso e dal metodo dinamico sono concordanti, tuttavia esso è poco usato, sia per la complicazione degli apparecchi e della manipolazione che essi richiedono, sia per le cause d'errore.

In quanto alla complicazione degli apparecchi e della manipolazione essa si evita completamente qualora si operi alla temperatura d'ebollizione del solvente e si prenda come liquido manometrico la soluzione stessa (²).

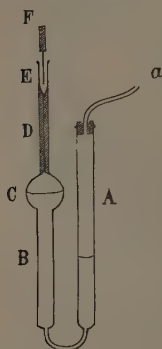
In quanto alle cause d'errore ben note esse sono: 1° l'aria disciolta nella soluzione e difficile ad eliminare completamente, la quale sviluppandosi in parte, fa apparire maggiore la tensione di vapore; 2° la possibilità che alla superficie del liquido, ed anche in quella parte di esso che sta aderente alle pareti, si formino strati più o meno concentrati del rimanente, ciò che avviene di certo allorchè aumenta o diminuisce il volume della bolla di vapore e quindi alla superficie del liquido vi ha evaporazione o condensazione del vapore (³); 3° l'incostanza della temperatura.

(¹) Lavoro eseguito nel Gabinetto fisico dell'Università di Cagliari.

(²) Moser, (Zeitschr. für phys. Chemie), ha già usato come liquido manometrico la soluzione.

(³) Tammann, Wied. Annalen, 32, 1887.

Le esperienze, che riferirò in seguito, dimostrano che la 1^a causa d'errore è corretta facilmente e esattamente, e la 2^a è eliminata facendo uso del tubo ad U rappresentato nella figura, il quale è facile a costruire, facile ad usare, richiede poco tempo e si presta altresì ad esperienze di dimostrazione. La costanza di temperatura poi è pienamente assicurata mediante una stufa a vapore simile a quella che serve per la determinazione del punto 100 dei termometri; è necessario però che i tubi siano trasparenti, e quindi di vetro o mica, ciò che è utilissimo in moltissimi casi.



2. Il tubo ad U è di vetro; un ramo A è aperto, cilindrico, lungo 20 o 30 cm., largo 10 o 15 mm.; l'altro ramo è composto d'un tubo B, lungo 10 o 15 cm., largo 10 o 15 mm., di una bolla C, cilindrica o sferica di 2 o 3 cm. di diametro, e di un tubo capillare D a pareti spesse, lungo 10 o 15 cm., largo circa 0,4 mm., il quale termina in alto con un imbuto E.

Il tubo A è chiuso da un buon tappo forato, munito di un tubetto di vetro, per il quale si può produrre nel tubo ad U una leggera rarefazione o compressione, mediante una piccola pompa, o colla bocca.

Il tubo capillare E può esser chiuso, alla sommità, da un filo metallico F che vi penetri un po' a forza, oppure da un filo metallico più grosso ma reso leggermente conico ad una estremità mediante carta smerigliata fina. Un ago sottile, saldato ad un manico, e reso inossidabile coll'immersione nell'acido nitrico può servire ottimamente. Tale chiusura sarebbe molto imperfetta se tubo e filo fossero asciutti; se però nell'imbuto si trova un po' di liquido essa è più che sufficiente, sia perchè il liquido non filtra che molto lentamente nello stretto intervallo fra filo e tubo, sia per capillarità quando il livello fosse disceso fino ad esso intervallo. La chiusura potrebbe essere resa anche migliore o versando nell'imbuto un po' di mercurio, o scegliendo un filo che s'adatti bene nel tubo capillare, o adattando il filo al tubo con un po' di smeriglio fino.

Mediante questo tubo capillare e il suo tappo, si può misurare il volume dell'aria contenuta nel vapore ed escluderla per ricominciare una nuova determinazione ⁽¹⁾.

La stufa per la determinazione del punto 100 dei termometri è ben nota; in quella occorrente per lo scopo attuale la caldaia è d'ottone, e così pure sono d'ottone, ma solo per 2 o 3 centimetri, i larghi tubi sovrastanti per cui passa il vapore e nei quali sono fissati con gesso due tubi di vetro di diametro poco minore (p. es. un tubo da lampada a gaz di 5 cm. di diametro,

⁽¹⁾ Lehmann, (Wied. Annalen), espelle l'aria senza misurarne il volume; Tamman, id. id., ne misurava il volume senza espellerla.

ed una campana di vetro sottile, priva della parte emisferica, di 10 cm. di diametro); nella parte inferiore, d'ottone, sono saldati il tubo piuttosto largo per l'efflusso del vapore ed il tubo per il manometro. Sul tubo di vetro esterno poi è fissato il coperchio di lamina d'ottone, con foro e tubulatura di 5 cm. di diametro per il quale s'introduce il tubo ad U fissato entro apposito tappo; è bene che il tubo U non sporga che poco o niente dal tappo (poichè sulla parte sporgente si condenserebbe il vapore del solvente in quantità non del tutto trascurabile) e che il tubo capillare sporga invece di 5 o 10 cm.

Coperchio e tappo hanno anteriormente e presso l'orlo rispettivo un foro di 2 o 3 mm. pel quale passa un grosso filo metallico che porta alla parte inferiore un grosso fiocco di cotone o un largo pennello; mediante questi si possono togliere le goccioline e si può rendere uniforme la superficie del liquido aderente alla parete interna dei due tubi, in modo che sia possibile vedere nettamente i due livelli del liquido nel tubo ad U. Questa disposizione nel caso di una soluzione acquosa scaldata nel vapor acqueo è utilissima, talora indispensabile, ma probabilmente essa sarebbe superflua nel caso di altri liquidi aventi una minor tensione superficiale.

Finalmente una larga scala in millimetri collo zero in basso è collocata fra i due rami del tubo ad U, oppure sul tubo esterno della stufa; nel primo caso gli errori di parallasse e di rifrazione sono piccoli, ma i tratti dovranno essere grossi e fortemente colorati per essere visibili.

3. Per determinare la tensione di vapore d'una soluzione, occorre anzitutto conoscere le sezioni interne del tubo A e del tubo capillare, a pareti bagnate; esse si determinano misurando le lunghezze che in essi tubi assumono pesi noti d'acqua o mercurio.

Si versa quindi nel tubo U asciutto la soluzione che suppongo abbastanza diluita e contenente poca aria disciolta; si colloca il tubo nella stufa scaldata coi vapori del solvente, ed esercitando una leggera compressione in A si scaccia l'aria dal tubo B, si fa salire un po' di soluzione nell'imbutino E, e si chiude il tubo capillare col filo F.

Allorchè si crede che tubo e soluzione abbiano press'a poco la temperatura del vapore (cioè dopo 10' o 15') se nel tubo B non si è prodotta la bolla di vapore, la si produce aspirando più o meno fortemente pel tubo *a*; secondo che l'aspirazione è stata troppo o troppo poco prolungata, il livello del liquido nel tubo B si trova al disotto o al disopra della posizione finale d'equilibrio alla quale esso s'avvicina lentamente; è utile che in questa posizione il livello si trovi verso la metà della bolla C. Allora dando piccole scosse, o facendo oscillare leggermente ma bruscamente la stufa, il liquido della bolla C riceve tale impulso che scorrendo sulle pareti giunge fino alla sommità della bolla; siccome in questo movimento il livello medio della soluzione rimane pressochè invariato, la produzione o liquefazione di vapore è trascurabile, la concentrazione del liquido non ne viene alterata, mentre esso è

vivamente rimescolato in modo da rendere completa l'omogeneità della soluzione, e facilitare l'equilibrio di temperatura col vapore della stufa.

Si legge quindi la posizione dei due livelli sulla scala millimetrica, e si ripete l'agitazione e la lettura a intervalli di uno o due minuti. Se la differenza di livello rimane immutata, o decresce molto lentamente, per effetto dell'aria che si va svolgendo, si esercita pel tubo a una leggera compressione in modo da liquefare la massima parte della bolla di vapore, e poscia si solleva un poco il filo F in modo che la bolla residua venga spinta lentamente nella parte del tubo capillare che è fuori della stufa; ivi la temperatura è poco diversa da quella dell'ambiente, ed il vapore si liquefa quasi totalmente.

Si osserva la lunghezza della bolla d'aria, si legge la nuova posizione del livello nel tubo A , si scaccia in tutto o in parte la bolla d'aria, si produce una nuova bolla di vapore aspirando in a , e dopo due o tre minuti si può ripetere la misura della differenza di livello, quella del volume della bolla d'aria residua ecc. Si può così in breve tempo eseguire su bolle di vapore sempre nuove, parecchie misure della tensione, rendere così evidenti gli errori accidentali ed ottenere un valor medio che ha molta probabilità d'esattezza. Questa potrà essere ancora aumentata con poca fatica sostituendo successivamente tubi con soluzioni di diversa concentrazione.

4. Siano:

- s ed S le sezioni interne del tubo capillare e del tubo A .
- H la pressione atmosferica in millimetri d'acqua.
- $H + h$ ed $H - x$ le tensioni di vapore del solvente e della soluzione alla temperatura della stufa.
- h la differenza di livello nel manometro della stufa, o in una determinazione con solvente puro.
- N_a, N_b le posizioni dei livelli in A e B sulla scala, prima della liquefazione del vapore.
- N'_a la posizione del livello in A quando la bolla residua è nel tubo capillare.
- n la lunghezza di questa bolla.
- d la densità della soluzione alla temperatura dell'esperienza.

La tensione della bolla di vapore con aria è $H - (N_b - N_a)$; il volume della bolla di vapore e aria è: $(N_a - N'_a) S$; il volume finale della bolla d'aria residua è $n s$. Quindi la tensione di quest'aria nella bolla iniziale per la legge di Boyle sarà

$$(H - x) \frac{sn}{S(N_a - N'_a)} \text{ o approssimativamente } 10.000 \frac{s}{S} \cdot \frac{n}{N_a - N'_a};$$

quindi la tensione del vapore nella bolla, ossia quella della soluzione sarà

$$H - x = H - (N_b - N_a) d - 10000 \frac{s}{S} \frac{n}{N_a - N'_a}$$

e la differenza di tensione di vapore fra solvente e soluzione sarà

$$x + hd \text{ ossia } (N_b - N_a) d - 10000 \frac{s}{S} \frac{n}{N_a - N'_a} + hd.$$

Calcolato una volta per sempre il valore di $s:S$ e noti d ed h , il calcolo di $x + hd$ si fa facilmente nell'intervallo fra due determinazioni.

La densità della soluzione dipende dalla concentrazione e dalla temperatura; basterà però dedurre dalle tavole o determinare la densità alla temperatura ordinaria, e supporre che l'aumento di temperatura produca la stessa variazione numerica nella densità della soluzione e in quella del solvente e fare la relativa correzione. D'altronde, avendo pronta la stufa e la soluzione, si determina rapidamente la densità di questa alla temperatura della stufa facendo uso della boccetta di cui proposi l'aggiunta alla bilancia di Mohr (1); questa boccetta è equilibrata da un apposito contrappeso, ed il peso d'acqua che essa contiene a 15° è uguale ad 1 (l'unità di peso della bilancia, cioè di solito 5 gr.); quindi riempita la boccetta di soluzione, e collocata nella stufa e dopo pochi minuti tolto l'eccesso di liquido, e pesando, si può con una sola pesata leggere direttamente sulla bilancia la densità. La correzione per l'aumento di capacità della boccetta sarebbe circa del 2,5 per 10000 per ogni 10°, quindi nel nostro caso affatto trascurabile.

5. Nella pratica della suddetta determinazione è utile avere le seguenti avvertenze: Sebbene l'apparecchio permetta di correggere l'errore dovuto alla presenza dell'aria, pure è utile che questa non sia in troppo grande quantità. Per ciò è bene far bollire per alcuni minuti la soluzione in un recipiente a parte, pesato prima dell'ebullizione, ristabilire il peso iniziale aggiungendo solvente caldo, e introdurre la soluzione nel tubo caldo mediante una pipetta per diminuire l'evaporazione. Se la quantità d'aria che si sviluppa nel tubo fosse ancora troppo grande, converrà produrre in questo una viva ebullizione, mediante una leggera aspirazione in a .

Però il modo seguente d'operare offre maggiori guarentigie d'esattezza. Si pesa il tubo ad U asciutto, vi si versa un po' di solvente per bagnare le pareti, e lo si colloca e riscalda nella stufa; inoltre si fa bollire a parte per alcuni minuti un po' di solvente, lo si versa bollente nel tubo e si determina nel modo suddetto la differenza fra la sua tensione di vapore e la pressione atmosferica. Questa determinazione sarebbe specialmente utile qualora la stufa fosse priva di manometro, o qualora s'avesse ragione di credere che il valore di h da essa fornito fosse diverso di quello dato dal manometro suddetto.

Po scia essendo il ramo chiuso ripieno di liquido, si toglie con una pipetta quello che rimane nel tubo A, e si versa o getta in questo un peso noto e conveniente del corpo da sciogliere, ed aspirando e comprimendo per mezzo

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, ser. 5^a, vol. 3^o, 2° semestre 1894.

del tubo *a*, si fa passare il liquido ripetutamente da un ramo nell'altro, in modo da sciogliere il corpo e rendere omogenea la soluzione.

Dopo pochi minuti si potrà determinare ripetutamente la tensione di vapore nel modo già indicato; quindi si toglie il tubo dalla stufa e lo si pesa; essendo noto il peso del tubo vuoto e quello del corpo disciolto si ha per differenza quello del solvente. Se però il livello nel tubo B fosse troppo basso, cioè al disotto della bolla C, bisognerà aggiungere una nuova quantità nota di corpo da sciogliere per aumentare il livello, oppure aggiungere una certa quantità, non pesata, di solvente per sollevare entrambi i livelli, ed in ogni caso mescolare bene il tutto.

Se invece il livello nella bolla C è troppo alto, la soluzione è troppo concentrata e bisognerà togliere una certa quantità di soluzione, pesarla e sostituirvi un peso noto di solvente; questo caso dovrà essere evitato coll' introdurre nel tubo una quantità di corpo da sciogliere piuttosto piccola.

Se la quantità d'aria disciolta è piccola, riesce molto difficile di produrre una nuova bolla, e quando questa si produce, la soluzione viene spesso proiettata fuori del ramo aperto e con essa si perde un peso ignoto di corpo disciolto. Per evitar ciò, quando incomincia a prodursi questo inconveniente, è utile non scacciare la bolla d'aria residua, o scacciarla solo in parte; se tuttavia essa sfuggisse interamente, si potrà produrre facilmente una nuova bolla sia lasciando scendere dall'imbuto un po' di soluzione che facilmente contiene aria disciolta, sia lasciando rientrare una bolla d'aria, scuotendo il tubo per far andare il liquido nel tubo capillare, e scacciando nel modo solito la bolla d'aria, ad eccezione di una bollicina.

Se la scala è esterna, ciò che è meno esatto ma più comodo per le letture, bisogna aver cura di evitare o correggere l'errore di parallasse che potrebbe esser notevole. Questo si evita certamente se si fanno le letture della posizione dei due livelli con un cannocchiale scorrevole su asta verticale; esso è molto piccolo e facilmente corretto se si fanno entrambe le letture tenendo l'occhio fermo a due o tre metri dalla scala ed aiutandosi con un piccolo cannocchiale, p. es., da teatro; se la distanza della scala dall'asse dei tubi è di 5 cm., e la sua distanza dall'occhio è di 2,50 m., le differenze di livello osservate andranno aumentate del 2 per 100 per correggere l'errore suddetto; se invece l'occhio fosse a 50 cm. della scala, l'aumento dovrebbe essere di un decimo del valore osservato, ma in questo caso l'obliquità delle visuali può esser causa di errori non trascurabili. Si può anche evitare l'errore di parallasse collocando l'occhio in modo che il livello che si osserva si proietti su un punto lontano, lo stesso per entrambi i livelli, e collocato presso a poco sulla stessa orizzontale, coi medesimi.

Allorchè si produce la bolla di vapore, regolando la durata e l'intensità dell'aspirazione, si può ottenere che la bolla abbia inizialmente un volume molto maggiore o minore di quello finale che corrisponde alla con-

dizione d'equilibrio, e che quindi essa s'avvicini a tale condizione mediante condensazione dell'eccesso di vapore formatosi, o evaporazione del liquido; in entrambi i casi s'ottiene lo stesso valore del dislivello finale, che si raggiunge molto prontamente mediante l'agitazione, tuttavia si risparmia un po' di tempo se il dislivello iniziale è un solo di poco minore di quello presunto finale.

La correzione per l'aria mescolata al vapore si può eseguire in due altri modi (che però non presentano grande vantaggio), per l'uso dei quali il tubo capillare può essere più corto e totalmente immerso nella stufa. Si può, cioè, liquefare la bolla di vapore mediante una pressione misurata da un manometro; nota questa ed osservato il volume della bolla residua, si deduce facilmente la pressione iniziale dell'aria; nel caso di soluzioni acquose talvolta ho fatto liquefare il vapore togliendo il tubo dalla stufa.

Un modo di operare che offre il vantaggio di eliminare l'influenza della densità della soluzione nelle misure, e quello di poter sperimentare sopra soluzioni di qualsiasi concentrazione è il seguente: Si faccia comunicare il tubo A con un manometro ed acqua di cui la parte curva sia, per un lungo tratto, di gomma. Sollevando o abbassando il ramo libero si potrà ottenere che i due livelli nel tubo dell'esperienze siano alla stessa altezza; la differenza di tensione cercata si leggerà allora nel manometro. In questo si potrà mettere acqua o anche un liquido meno denso per aumentare la sensibilità, oppure mercurio se la differenza di tensione fosse molto grande. Si potrà altresì usare un manometro a braccia fisse e produrre l'uguaglianza di livello nel tubo dell'esperienze, aspirando con una piccola pompa (o colla bocca) mediante un tubo laterale inserito fra il manometro ed il tubo delle esperienze.

Qualora la soluzione fosse molto concentrata e non si volesse ricorrere al manometro esterno ora descritto, si potrà usare nel tubo delle esperienze come liquido manometrico il mercurio, al disopra del quale nel ramo chiuso s'introdurrà la soluzione; il volume di questa dovrà essere un po' maggiore della semicapacità della bolla C, e la quantità di mercurio dovrà essere regolata in modo che allorquando si effettuano le misure il livello di questo, si trovi nella parte cilindrica del tubo B (dove la sua posizione può essere determinata più esattamente), ed il livello della soluzione si trovi verso la metà della bolla C, dove l'agitazione si effettua più facilmente e completamente.

Qualora però si volesse usare il mercurio (o un altro liquido diverso dalla soluzione) come liquido manometrico, sarebbe preferibile un apparecchio differenziale, cioè un tubo a tre rami, di cui uno A aperto, comunicante coll'esterno e due B, B' muniti di tubo capillare e tappo filiforme, e contenenti al disopra del mercurio l'uno la soluzione, l'altro il solvente puro. È da notare che il tubo B' che contiene il solvente puro può essere cilindrico, senza la bolla C, poichè non è necessaria un'agitazione violenta del liquido che non può presentare differenze sensibili di concentrazione.

Finalmente rammenterò che nella misura delle tensioni di vapore e pressioni osmotiche delle miscele di liquidi volatili e delle soluzioni di solfo e fosforo ⁽¹⁾, per agitare il liquido ho fatto uso di un tubo di vetro galleggiante coll'asse orizzontale e contenente delle sbarrette magnetizzate; mediante una calamita esterna questo galleggiante veniva mosso vivamente alla superficie del liquido e vi produceva una viva agitazione. La stessa disposizione può adattarsi facilmente nel tubo dell'esperienze sopra descritte e rappresentato nella figura; basterà che la bolla C sia cilindrica, coll'asse orizzontale e che contenga il galleggiante suddetto, che potrà essere spinto da un estremo all'altro della bolla C mediante una piccola elettro-calamita in cui s'inverta la corrente. Il campo magnetico di questa elettro-calamita potrebbe essere aumentato collocando dei pezzi di ferro dolce dentro la stufa fra i due tubi di vetro, fra i poli e le estremità della bolla C. Ho costruito senza difficoltà un simile tubo, ma non ho ancora avuto occasione di adoperarlo, perchè l'agitazione del liquido mediante i piccoli urti fu sempre sufficiente.

Nelle seguenti tabelle sono riferiti i risultati di alcune esperienze sopra soluzioni acquose di zucchero, mannite, glicerina, eseguite sopra sostanze non pure, con un apparecchio provvisorio, e senza molta cura della precisione col solo scopo di vedere in generale il modo di comportarsi dell'apparecchio. Le prime esperienze riuscirono meno precise delle ultime. Nella prima linea orizzontale si trova indicato il dislivello osservato ($N_b - N_a = n$) in millimetri; nella seconda (v) il volume in mm^3 della bolla d'aria residua alla pressione e temperatura esterna; nella 3^a (V) il volume del vapore in cm^3 ; nella 4^a (n') il valore corretto del dislivello. Il peso molecolare fu dedotto colla nota formola di Raoult:

$$\pi = \frac{H}{n'} \frac{p}{P} II$$

essendo π e II i pesi molecolari del corpo sciolto e del solvente, p e P i pesi che si trovano sulla soluzione.

1. Soluzione di 5 gr. di zucchero
in 50 d'acqua.

n	38,5	40,5	43	45	49,5	40,5
v	8	8	6	4,5	2,25	8
V	7,5	7	6,5	6,5	6	7,5
n'	49,5	51,5	52	53,5	53	50

Media 51,4. Valore corrispondente di π , 350.

2. Soluzione di 2,5 gr. di zucchero
in 50 d'acqua

n	13	20	13	23,5	22	23
v	13	5	11	3	2,3	2,3
V	9,3	8	9,0	7,6	7,6	7,6
n'	27,0	26	25	27,5	25,5	26,5

Valor medio di n' 26,2, corretto per la densità della soluzione, 25,7; $\pi = 350$.

3. Soluzione di 6 gr. di zucchero
in 50 d'acqua.

n	47,3	56	57
v	6	3	4,5
V	4,0	4	7
n'	62,3	63,5	63,7

Valor medio di n' 63,7; $\pi = 346$.

4. Soluzione di 0,59 di glicerina
in 33,2 d'acqua.

n	27	31	28	29	32
v	5,7	3	4,5	3,2	1,5
V	7	7	7	7	7
n'	35	35,5	34,5	33,5	34

Valor medio di n' 34,5; $\pi = 96,4$.

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, ser. 5^a, vol. I, 1^o sem. 1892.

5. *Soluzione di 1,04 di glicerina
in 31,46 d'acqua.*

<i>n</i>	55	57,5	59	54
<i>v</i>	6,7	6,7	5,2	7,8
<i>V</i>	7,3	7,3	7,2	7,3
<i>n'</i>	64	66,5	66	64

Valor medio di *n'* 65,1; $\pi = 94,4$.

6. *Soluzione di 1 gr. di mannite
in 28,92 d'acqua.*

<i>n</i>	29,5	33	30,5	32,5
<i>v</i>	3,15	1,2	2,4	1,2
<i>V</i>	6,4	6	6,3	6
<i>n'</i>	34,5	35	34	34,5

Valor medio di *n'* 34,5; $\pi = 187,6$.

7. *Soluzione di 2 gr. di mannite
in 25,8 di acqua.*

<i>n</i>	70	73	67	69	71,5	73,5	76
<i>v</i>	2,7	1,2	6,7	5,5	3,3	2,5	1,2
<i>V</i>	4,1	3,7	8	8	8	8	8
<i>n'</i>	76,6	76,2	75,4	76	75,5	76,5	77

Valor medio di *n'* 76,2; $\pi = 189,6$.

8. *Soluzione di 2 gr. di zucchero
in 29,3 di acqua.*

<i>n</i>	29	30	29	29	29	29
<i>v</i>	2,4	20	1,5	2,1	2,2	2,2
<i>V</i>	6	6	6	6	6	6
<i>n'</i>	33	32,3	32,5	32,5	32,8	32,8

Valor medio di *n'* 32,65; $\pi = 351$.

Tenuto conto delle condizioni in cui furono eseguite le esperienze suddette, credo che la precisione fornita dall'apparecchio non sia inferiore a quella che si ottiene colla misura delle temperature d'ebullizione, o di solidificazione.

Fisica. — *Sul potere penetrante dei raggi X nei metalli alcalini.* Nota del prof. C. MARANGONI, presentata dal Socio BLASERNA.

Avendo esposto ai raggi di Roentgen due strati di uguale grossezza, di 4 mm., per es.: di potassio e di sodio, osservai che l'ombra prodotta sulla lastra fotografica ⁽¹⁾, era molto più intensa pel potassio, benchè questo sia meno denso del sodio, nel rapporto di 0,86 : 0,97.

Siccome il potassio ha un peso atomico molto maggiore del sodio, nel rapporto di 39 : 23, pensai che la trasparenza pei raggi X potesse essere in ragione inversa dei pesi atomici, piuttosto che delle densità.

Allora provai il litio, che è l'elemento solido dotato del più piccolo peso atomico, cioè 7, e che perciò doveva essere il corpo più trasparente ai raggi X. Infatti, a parità di grossezza, mostrò una trasparenza quasi perfetta.

Non avendo un attinometro pei raggi X, ho cercato di ridurre questi corpi a delle grossezze che dessero contemporaneamente sulla stessa lastra ombre uguali. I metalli alcalini venivano tagliati a lastre con un discotomo che dava i centesimi di millimetro, e queste venivano protette da foglie di mica sottilissime bagnate di petrolio, il cui effetto era insensibile.

Provai a tagliare grossezze in ragione inversa dei pesi atomici; e, prendendo per unità una lastra di alluminio grossa un millimetro, le grossezze dei metalli alcalini erano:

$$K = 0,70; Na = 1,19; Li = 3,93.$$

Ma anche con queste dimensioni il sodio era sempre più trasparente del potassio, e per rendere la ombra sensibilmente uguali bisognava raddoppiare la grossezza del sodio. Del litio poi, anche quadruplicando la grossezza, cioè

⁽¹⁾ Per le ombre mi riferisco sempre alle prove positive stampate poi sulla carta Lumière; perchè così il tono delle ombre va d'accordo col potere penetrante.

adoprandone uno strato di 15 millimetri, non si osservava aumento sensibile nell'ombra, ma era sempre trasparentissimo; e non ho potuto andare più oltre per mancanza di quel raro metallo.

Queste anomalie, che avevo più volte confermate nel giugno passato, non sapevo come spiegarle. Quando il prof. Roiti, scoprendo la crittocrosi ⁽¹⁾, veniva a portare la luce sui fatti riferiti.

Il potere penetrante dei raggi X nel litio è paragonabile al potere diatermano del salgemma, che è indipendente dalla grossezza, e dalla sorgente. Si capisce anche che i poteri penetranti non sono assoluti, ma devono variare colla grossezza delle lastre. Forse riducendo i metalli a strati infinitesimi, i poteri penetranti potrebbero avere una relazione netta coi pesi atomici. Provai anche delle foglie sottilissime di metalli pesanti (Fe, Cu, Zn, Cd, Sn, Pt, Pb), le cui grossezze erano in ragione inversa dei pesi atomici; e le loro ombre sembravano tutte uguali, però sempre più scure di quelle dei metalli leggeri. Ma pensando che i metalli pesanti hanno trasparenze piccolissime, questo risultato favorevole potrebbe essere illusorio.

Conclusioni: 1°. Il metallo più trasparente ai raggi X è il litio, e la sua trasparenza non cresce colla grossezza dello strato, come si verifica pel potere diatermano del salgemma.

2°. L'anomalia della maggior trasparenza del sodio rispetto al potassio farebbe credere che la trasparenza pei raggi X sia una funzione del peso atomico, anzichè della densità.

Chimica. — *L'ossalato di metile in crioscopia.* Nota di G. AMPOLA e C. RIMATORI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Fra i numerosi solventi esaminati dal punto di vista crioscopico e che mostrano un comportamento diverso secondo la differente funzione chimica, non è stato finora preso in considerazione alcun etere della serie alifatica; per questo motivo abbiamo creduto non esser privo di interesse lo studio dell'ossalato di metile, tanto più che dall'esame fatto da Paternò sul veratrol (Rend. Acc. Linc. 1895, vol. IV, 2° sem.), risulta il fatto che questa sostanza quantunque neutra, dimostra nondimeno un comportamento eguale per le diverse sostanze. In altri termini sembra che la sostituzione dei metili ai due idrogeni degli ossidrili fenici, non tolga al composto la facoltà di presentarsi in crioscopia come una sostanza di natura fenolica.

L'ossalato di metile si presta assai bene ad esser studiato come solvente, non solo per la costanza del punto di fusione (40 e 80), ma anche perchè presenta così poco marcato il fenomeno della surfusione da permettere di lavorare con più celerità e sicurezza.

I risultati ottenuti con diverse sostanze sono i seguenti:

⁽¹⁾ A Roiti, *Crittocrosi* ecc. R. Lincei, Mem. luglio, 1896, e: *Un'altra esperienza di crittocrosi*, Rendiconti, 6 sett. 1896.

I. Sostanze varie.

Toluene C⁷H⁸. PM. = 92

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
1	0.4302	0.26	0.604	55.568	87.5
2	1.2314	0.79	0.643	59.156	
3	2.4104	1.38	0.572	52.624	
4	3.9050	2.06	0.527	48.484	
5	5.7677	2.78	0.481	44.252	
6	7.4244	3.34	0.449	41.308	
7	11.0409	4.57	0.413	37.996	
8	17.5794	6.34	0.360	33.120	
9	29.8805	9.04	0.302	27.784	175.0

Ossalato d' etile C⁶H¹⁰O⁴. PM. = 146

N.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
10	0.2730	0.18	0.659	96.214	80.2
11	0.6379	0.26	0.407	59.422	
12	1.0055	0.38	0.377	55.042	
13	1.7529	0.68	0.387	56.502	
14	2.2110	0.79	0.357	52.122	148.0
15	3.0665	0.92	0.300	43.800	
16	4.9857	1.56	0.312	45.552	
17	7.4481	2.34	0.314	45.844	
18	9.8268	3.06	0.311	45.406	
19	13.6110	4.16	0.305	44.530	
20	33.5254	7.60	0.226	32.996	233.9

Bromoformio CHBr³. PM. = 253

N.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
21	0.2522	0.14	0.555	140.415	95.2
22	0.8579	0.33	0.386	97.658	
23	1.6063	0.46	0.286	72.358	
24	2.3045	0.58	0.251	63.503	
25	3.2023	0.76	0.244	61.732	
26	4.3753	1.02	0.232	58.696	
27	5.6592	1.30	0.229	57.937	
28	7.2759	1.62	0.222	56.166	
29	10.7801	2.34	0.217	54.901	
30	14.6714	3.05	0.207	52.271	255.4
31	20.1180	4.08	0.202	51.106	
32	23.9790	4.65	0.190	48.070	
33	36.7482	6.67	0.181	45.793	292.1

Paraxilene C⁶H⁴ (C H₃)². PM. = 106

N.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
34	0.3117	0.20	0.641	67.946	82.4
35	0.7185	0.42	0.583	61.798	
36	1.0341	0.62	0.599	63.494	
37	1.4104	0.77	0.545	57.770	
38	2.0289	1.08	0.532	56.392	
39	2.7538	1.39	0.504	53.424	
40	3.3608	1.68	0.499	52.894	
41	4.1605	2.08	0.499	52.894	
42	4.9424	2.46	0.497	52.682	106.3
43	6.1781	2.93	0.473	50.138	
44	7.8325	3.50	0.446	47.276	
45	9.7334	4.00	0.410	43.460	
46	12.1077	4.52	0.373	39.538	
47	13.7818	6.13	0.444	47.064	119.0

Nitrobenzina C⁶H⁵ NO₂. PM. = 123

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
48	0.4485	0.22	0.490	60.270	107.8
49	0.9252	0.44	0.475	58.425	
50	1.4138	0.64	0.452	55.596	
51	2.4115	1.08	0.447	54.981	
52	3.2895	1.40	0.426	52.398	
53	4.2508	1.84	0.432	53.136	
54	5.2716	2.25	0.426	52.398	
55	6.4584	2.73	0.422	51.906	
56	8.4270	3.24	0.384	47.232	
57	10.8379	4.14	0.381	46.863	
58	13.3148	5.01	0.376	46.248	
59	15.8487	5.84	0.368	45.264	
60	19.1672	6.90	0.359	44.157	
61	24.2659	8.10	0.333	40.959	158.7

Veratrol C⁶H⁴ (OCH₃)². PM. = 138

N.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
62	0.4964	0.22	0.443	61.134	119.3
63	0.9913	0.36	0.363	50.094	
64	1.6802	0.60	0.357	49.266	
65	2.4982	0.87	0.348	48.024	
66	3.8201	1.30	0.340	46.920	
67	5.6927	1.94	0.340	46.920	
68	8.6771	2.84	0.327	45.126	
69	13.8572	4.24	0.305	42.090	
70	24.7227	6.78	0.274	37.812	192.9

II. Fenoli.

Fenol C⁶H⁵ OH. PM. = 94

N.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
71	0.3797	0.17	0.447	42.018	118.2
72	0.7557	0.34	0.449	42.206	
73	1.3055	0.71	0.543	51.042	97.3
74	2.1058	1.09	0.517	48.598	
75	2.9758	1.58	0.530	49.820	
76	4.6728	2.35	0.502	47.188	
77	6.0553	3.01	0.497	46.718	
78	7.6881	3.81	0.495	46.530	
79	9.7866	4.79	0.489	45.966	
80	11.6972	5.68	0.481	45.214	
81	13.3453	6.40	0.479	45.026	
82	17.6066	8.29	0.470	44.180	112.3

Timol C¹⁰H¹⁴O. PM. = 150

N.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
83	0.3992	0.11	0.275	41.250	192.2
84	0.8565	0.30	0.350	52.500	
85	1.3431	0.50	0.372	55.800	
86	2.5295	0.88	0.347	52.050	152.3
87	4.0003	1.38	0.344	51.600	
88	5.5342	1.80	0.327	49.050	
89	8.1931	2.59	0.318	47.700	
90	9.3075	2.94	0.315	47.250	
91	11.5922	3.64	0.314	47.100	
92	13.4566	4.13	0.306	45.900	
93	16.0807	4.88	0.303	45.450	
94	18.5149	5.52	0.298	44.700	
95	22.5904	6.51	0.288	44.200	
96	28.7187	7.92	0.275	41.250	192.2

III. Alcoli.

Trimetilcarbinol $C^3H^{10}O$. PM = 74

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
97	0.4215	0.14	0.332	24.568	159.2
98	0.7925	0.23	0.353	26.022	
99	1.3675	0.51	0.372	27.528	
100	1.8211	0.60	0.329	24.346	
101	2.5479	0.85	0.353	24.642	
102	3.6356	1.24	0.341	25.234	
103	4.9846	1.68	0.337	24.938	
104	6.3067	2.06	0.326	24.124	
105	7.8800	2.47	0.313	23.162	
106	9.7180	2.96	0.304	22.496	
107	11.6859	3.48	0.297	21.978	
108	17.1950	4.70	0.273	20.202	
109	27.0547	6.42	0.237	17.538	
110	46.6965	7.86	0.168	12.432	314.7

Etere dietilico della glicerina

$C^7H^{16}O^2$. PM. = 148

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
125	0.2439	0.07	0.287	42.476	184.2
126	0.7197	0.20	0.277	40.996	
127	1.3175	0.30	0.227	33.596	
128	2.0073	0.46	0.229	33.892	
129	2.7218	0.60	0.220	32.560	
130	4.1755	0.86	0.205	30.340	
131	6.4126	1.27	0.198	29.304	
132	9.2355	1.77	0.191	28.264	
133	15.8583	2.86	0.180	26.640	
134	24.8006	4.20	0.169	25.012	312.8

IV. Acidi.

Alcool caprilico $C^8H^{18}O$. PM = 130

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
111	0.3336	0.12	0.359	47.670	147.2
112	0.6755	0.20	0.296	38.480	
113	1.2689	0.40	0.315	40.950	
114	1.8655	0.56	0.301	39.130	
115	2.5723	0.75	0.291	37.830	
116	3.7591	1.04	0.276	35.880	
117	4.9672	1.32	0.265	34.450	
118	6.1572	1.60	0.259	33.670	
119	7.5740	1.89	0.249	32.370	
120	9.0155	2.22	0.246	31.980	
121	10.6280	2.54	0.238	30.940	
122	13.0360	2.91	0.223	28.990	
123	17.9490	3.60	0.200	26.000	
124	24.7834	4.34	0.175	22.750	302.1

Acido isobutirrico $C^4H^8O^2$. PM. = 88

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
135	0.3572	0.15	0.419	36.872	126.1
136	0.8389	0.36	0.429	37.752	
137	1.6253	0.62	0.381	33.528	
138	2.3749	0.94	0.395	34.760	
139	3.3978	1.27	0.373	32.824	
140	4.6956	1.77	0.376	33.088	
141	7.2194	2.53	0.350	30.800	
142	8.5348	2.92	0.342	30.096	
143	10.5656	3.53	0.334	29.392	
144	14.8365	4.57	0.308	27.104	
145	20.1022	5.83	0.290	25.520	
146	34.2881	8.39	0.244	21.472	216.6

Acido valerianico $C^5H^{10}O^2$. PM. = 102

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
147	0.2354	0.08	0.339	34.578	155.9
148	0.5624	0.20	0.336	34.272	
149	1.0366	0.36	0.347	35.394	
150	1.7248	0.63	0.365	37.230	
151	2.4079	0.84	0.348	35.496	
152	3.2246	1.15	0.356	36.312	
153	4.4418	1.48	0.333	33.966	
154	5.7250	1.83	0.319	32.538	
155	6.9363	2.16	0.311	31.722	
156	8.7305	2.72	0.311	31.722	
157	11.0143	3.33	0.302	30.804	
158	13.9299	3.93	0.285	29.070	
159	19.9186	5.16	0.259	26.418	
160	32.2230	6.01	0.186	18.972	284.2

Nel considerare i risultati esposti, colpisce subito il fatto che l'ossalato di metile dimostra un andamento diverso da quello presentato dal veratrol, e che si può dire in gran parte identico a quello che dimostrano gli idrocarburi ed i loro prodotti di sostituzione alogenati e nitrati. Difatti, mentre nel veratrol tutte le sostanze di varia funzione chimica conducono allo stesso valore per la depressione molecolare, nell'ossalato di metile invece vediamo

che gli alcool e gli acidi danno un valore inferiore al normale e che diventa metà quasi alla stessa concentrazione in cui le stesse sostanze da noi esaminate dimostrano, sciolte in idrocarburi, un peso molecolare doppio di quello teorico. Riguardo però alle sostanze di natura fenolica, si nota che il solvente ora considerato si allontana dagli altri solventi neutri, poichè tanto il fenol quanto il timol non si discostano dal valore normale.

Mentre adunque gli acidi esplicano per le diverse sostanze un'egual forza di dissociazione, sembra che l'eterificazione, almeno per il caso considerato, tolga ad essi questa proprietà (a differenza dei fenoli) rendendoli sostanze neutre anche nel modo di comportarsi in crioscopia.

Riguardo poi alla costante che si deve adottare, noi l'abbiamo ricavata dalle seguenti medie:

Bromoformio	5	6	7	8	9		58.88
Paraxilene	4	5	6	7	8	9 10	53.74
Nitrobenzina	3	4	5	6	7		53.70
Toluene	1	2	3	4			53.95
Veratrol	2	3	4				49.12
Fenol.	3	4	5				49.16
Timol.	2	3	4	5	6		52.40
<i>Media generale . . .</i>							52.87

Si può provvisoriamente considerare questa cifra come abbassamento molecolare normale, non essendo conosciuto il calore latente di fusione dell'ossalato di metile.

Chimica. — *Sul metalluminato di trietilsolfina* ⁽¹⁾. Nota di UGO ALVISI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nelle soluzioni acquose anche diluite e fredde d'idrato di trietilsolfina l'Alluminio metallico si discioglie con formazione d'alluminato e sviluppo d'idrogeno, che determina contemporaneamente una reazione secondaria sul legame solfinico. Mi è sembrato di qualche interesse descrivere questa reazione, che pone maggiormente in evidenza le analogie di comportamento tra gl'idrati solfinici e quello di potassio, principalmente per stabilire quale alluminato si venisse a formare.

Ottenni l'idrato di trietilsolfina in soluzione acquosa trattando con ossido di argento umido lo ioduro di trietilsolfina, preparato col metodo di Oefele ⁽²⁾ e purificato con ripetute cristallizzazioni dall'alcole assoluto, come consigliano il Nasini ed il Costa ⁽³⁾. Per stabilire il titolo delle soluzioni acquose

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Scuola d'Applicazione degli Ingegneri di Roma.

⁽²⁾ Liebig's Ann. vol. 132, pag. 82.

⁽³⁾ Ricerche Istituto Chimico della R. Università di Roma, 1890-91, pag. 308.

della base adoperai sempre l'acido N o N_{10} , secondo che erano più o meno concentrate, usando come indicatore il metilorange.

L'Alluminio, adoperato in tornitura, che mi servì nelle prime esperienze era, in confronto a' campioni che comunemente si trovano in commercio, abbastanza puro. Conteneva principalmente piccole quantità di ferro e di silicio e tracce di sodio, della cui ricerca mi occupai particolarmente. Eseguendo l'analisi su circa 8 gr. di Alluminio, ottenni dopo 24 ore pochi cristallini isolati di piroantimoniato sodico, di cui due grandi come una capocchia di spillo, gli altri minutissimi; operando poi sulla stessa quantità di metallo per la ricerca del sodio, ma con la reazione di Streng, notai dopo qualche ora la formazione di pochi tetraedri di acetato doppio di uranio e sodio. Non ho potuto decidere se queste piccole quantità di sodio fossero in lega con l'Alluminio o non appartenessero più tosto ad un po' di scoria finamente commista: in ogni modo non credo che le impurezze su descritte potessero modificare l'andamento generale della reazione, se non forse rendendo il metallo più facilmente attaccabile dalla soluzione alcalina; tuttavia per ottenere migliori risultati nelle pesate dell'allumina, separantesi nella reazione, dovetti poi servirmi di un campione di alluminio molto più puro.

Riferisco ora i risultati delle diverse esperienze eseguite.

In un matraccio a distillare, della capacità di un litro, connesso con un refrigerante, munito di collettore, di boccie di lavaggio e finalmente di un tubo a sviluppo, feci reagire a caldo con 36 gr. d'idrato di trietilsolfina, disciolti in 400 d'acqua, circa gr. 9 di Alluminio (calc. gr. 2,38 di alluminio per il tipo *orto* « cioè un atomo di metallo per tre molecole di base, e gr. 7,14 di alluminio per il tipo *meta* » cioè un atomo di metallo per una molecola di base). La reazione incominciò subito con formazione di schiuma e sviluppo di gas, mentre col vapor d'acqua distillava un olio volatile dell'odore del solfuro di etile. Per qualche tempo l'alluminio si disciolse, restando limpida la soluzione, ma protraendo il riscaldamento, essa cominciò ad intorbidare e si venne deponendo una sostanza bianca polverulenta. Arrestai la reazione quando il metallo in eccesso non era evidentemente più attaccato: in questo momento la soluzione acquosa era ancora di più di 300 c. c., cioè abbastanza diluita, poichè io non aveva spinto il riscaldamento se non quanto fosse bastato perchè l'attacco del metallo procedesse non tumultuoso e distillasse quasi tutto l'olio volatile.

Il gas svoltosi era un miscuglio d'idrogeno (prevalentemente) e d'un idrocarburo saturo. Infatti non era assorbito dal bromo e dopo combustione nell'eudiometro presentava una notevole contrazione di volume, benchè si fosse formato dell'acido carbonico.

L'olio volatile, distillato col vapor d'acqua, era solfuro d'etile. Bolliva infatti a 92°,6-93°, il suo composto cristallino bianco col cloruro mercurico fondeva ad 81°,3-83° (non corretto), quello col cloruro platinico in aghi gialli,

ottenuto agitando la soluzione acquosa di acido cloroplatinico col solfuro di etile, fondeva in parte a 104°-109° e il resto a 170°; purificato per cristallizzazione dall'alcole cominciava a restringersi e ad annerire a 175°-178° per fondere con decomposizione a 185° (non corretto). Ora quello preparato da Blomstrand ⁽¹⁾ fonde a 175° con decomposizione e quello di Loir a 108° ⁽²⁾ gr. 0,2450 di questo composto diedero dopo calcinazione gr. 0,0924 di platino, quindi in 100 p.

trovato	calcolato per $[(C^2H^5)_2S]^2PtCl^4$
Platino 37,71	37,59

Ciò che rimase nel matraccio a reazione finita risultava di un po' di Alluminio inalterato, di un deposito di sostanza bianca e della soluzione acquosa a reazione sempre fortemente alcalina.

Il deposito bianco era idrato d'alluminio; infatti da gr. 1,0077 di sostanza si ottennero dopo calcinazione gr. 0,6610 di Al^2O^3 , quindi in 100 p.

trovato	calcolato per $Al(OH)^3$
Alluminio 34,72	34,61

La soluzione acquosa non conteneva altro che allumina e la base solfinica: lasciata all'aria intorbidava per separazione di allumina per azione dell'acido carbonico. L'idrato di trietilsolfina, dopo separata l'allumina con corrente di anidride carbonica, venne constatato trattando la soluzione concentrata con acido cloroplatinico, con che si ottenne il cloro platinato in begli aghi aranci, che, purificati per cristallizzazione dall'acqua, fondevano decomponendosi a 213°-214° (non corretto) e diedero all'analisi i seguenti risultati. I. Da gr. 0,5529 di sostanza si ottennero dopo calcinazione gr. 0,1658 di platino e

II. da gr. 0,6195 di sostanza = gr. 0,1857 di platino quindi in 100 p.

trovato	calcolato per $[(C^2H^5)_2S]^2PtCl^4$
Platino 29,98	29,98
29,97	—

Tentai dalla soluzione, contenente la base solfinica e l'allumina, lasciata nel vuoto sul cloruro di calcio, di ottenere l'alluminato cristallizzato. In tutti i casi si ebbe in definitiva una sostanza siropposa, decomponentesi ben presto con crepito speciale, con separazione di allumina e sviluppo di gas e di solfuro d'etile. Nè ottenni migliori risultati tentando di separare l'alluminato con alcole. Non mi rimaneva quindi che determinare i rapporti in peso in cui si trovavano tra loro nella soluzione l'alluminio e la base solfinica. A tale scopo l'allumina fu dosata evaporando a secchezza, poi calcinando il residuo di una determinata quantità di soluzione; e la base solfinica, trattando pure una parte aliquota della stessa soluzione con corrente

⁽¹⁾ I. pr. (2)-38-357.

⁽²⁾ A. ch. (3)-39-441.

di anidride carbonica, separando il precipitato formatosi e titolando il liquido filtrato con acido cloridrico N_{10} . Questo metodo non è rigorosamente esatto, poichè un poco di allumina resta in soluzione, ma si tratta di quantità così piccole da non influire sull'apprezzamento del rapporto tra l'allumina e la base stessa, almeno in modo molto sensibile. Infatti in due esperienze di confronto appositamente eseguite, ebbi i seguenti risultati:

1.° Allumina ottenuta per calcinazione dopo evaporazione di un determinato volume di soluzione	gr. 0,1062
2.° Allumina ottenuta per calcinazione dopo evaporazione di un determinato volume di soluzione.	" 0,1059
3.° Allumina ottenuta per calcinazione del precipitato prodotto dal CO^2 sullo stesso volume di soluzione.	" 0,0980
4.° Allumina ottenuta per calcinazione del precipitato prodotto dal CO^2 sullo stesso volume di soluzione.	" 0,0982

Ora dal dosamento dell'allumina e della base solfinica nella soluzione su detta rilevasi come l'alluminio fosse con la base stessa combinato nel rapporto *meta*. Infatti:

25 c. c. di soluzione diedero dopo evaporazione e calcinazione gr. 0,1026 di Al^2O^3 .
 25 c. c. di soluzione consumarono, tolta l'allumina, c. c. 21 di acido cloridrico N_{10} , quindi 1 p. alluminio era combinata con 5,25 p. di base (calc. per il rapporto *meta*: 1 p. di alluminio per 5,03 p. di base).

Per completare le mie ricerche era ancora necessario dosare le rispettive quantità delle diverse sostanze formantisi nella reazione, confermare con ulteriori esperienze quantitative la formazione del metalluminato e precisare il termine della reazione che ha due fasi distinte 1^a fino a che l'alluminio non si discioglie più; 2^a quando, diventata la soluzione assai concentrata, l'alluminato viene per azione del calore a decomorsi.

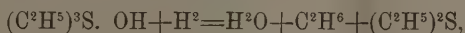
Cominciai dal far reagire l'alluminio sulla base nel rapporto di un atomo di metallo per tre molecole d'idrato solfinico (rapporto = *orto*) cioè c. c. 200 di soluzione al 2,04 % di base si riscaldarono in un matraccio a distillare con gr. 0,296 di alluminio (calc. gr. 0,270). La necessità di adoperare soluzioni diluite di base solfinica appare chiaramente anche da quanto dirò più innanzi. La soluzione avvenne senza intorbidamento: il gas ed il solfuro d'etile svolgentisi si lavavano ripetutamente in una soluzione di cloruro mercurico, che riteneva il solfuro d'etile allo stato di $(C^2H^5)^2 S. HgCl^2$, ciò che permetteva pure di pesarlo comodamente. A reazione finita si riportò con acqua la soluzione al volume primitivo: su una parte aliquota si dosò l'allumina e su un'altra la base rimasta dopo la reazione.

Da 25 c.c. si ebbero dopo evaporazione gr. 0,0703 di Al^2O^3 e 25 c.c. consumarono, separata l'allumina, c.c. 32,3 di acido cloridrico N_{10} , quindi:

	trovati	adoperati
Alluminio gr.	0,2974	gr. 0,296
Base "	3,50	" 4.08.

Si consumarono quindi durante la reazione gr. 0,58 d'idrato di trietilsolfina.

Supponendo che la sua decomposizione per azione dell'idrogeno nascente fosse accaduta secondo l'equazione:



avremmo dovuto ottenere gr. 1,54 di $(C^2H^5)^2S. HgCl^2$ e gr. 0,12 di etano per gr. 0,58 di base decomposta. Si ebbero infatti circa gr. 1,46 di sale mercurico e gr. 0,1350 di etano, poichè il gas svoltosi (circa 200 c.c. ridotti a 0° e 760^{mm}) all'analisi endiometrica diede i seguenti risultati (corretti):

Gas in esame	c.c.	4
Ossigeno	"	5,20
Gas totale	"	9,20
Dopo la combustione	"	3,20
Dopo l'azione dell'idrato sodico	"	2,84

Quindi dell'idrogeno totale svoltosi nella reazione circa $\frac{1}{3}$ avrebbe agito decomponendo l'idrato solfinico.

Ai 150° c.c. della soluzione rimasta dalla reazione precedente, contenenti quindi complessivamente gr. 0,2230 di alluminio e gr. 2,625 di base, si aggiunse un eccesso di alluminio e si operò come sopra riscaldando finchè l'alluminio non venisse più disciolto. Questo momento si apprezza bene, poichè, *se la soluzione non è diventata troppo concentrata*, non si vedono più svolgere bolle di gas. Noto come a questo punto si era formato nella soluzione del deposito bianco di allumina idrata.

Il gas svoltosi durante questa reazione (circa 100 c.c.) diede all'analisi endiometrica il seguente risultato (corretto):

Gas in esame	c.c.	5,2
Ossigeno	"	7,4
Gas totale	"	12,6
Dopo la combustione	"	4,80
Dopo l'azione dell'idrato sodico	"	3,96

Seguitai dopo ciò a concentrare la soluzione, la quale giunta ad un certo grado di concentrazione relativamente grande, incominciò a schiumeggiare fortemente e a svolgere solfuro di etile ed un gas, che era esclusivamente formato di etilene. Infatti era assorbito dal bromo, dando il bromuro con tutti i caratteri del bromuro di etilene (come potei constatare in altra esperienza eseguita con maggiori quantità di prodotto), e, dopo combustione all'endiometro, da un volume di gas se ne ottenevano due di acido carbonico.

Finalmente mi sembrò necessario ripetere una serie di esperienze per confermare la formazione del metalluminato di trietilsolfina. A tale scopo in un matraccio, munito di tubo a sviluppo, mettevo a reagire la soluzione

della base solfinica con una quantità di alluminio di poco maggiore a quella calcolata per il rapporto *meta* e riscaldavo fino a che non si aveva più (in soluzione non troppo concentrata) sviluppo di gas: dosavo quindi la base e l'allumina disciolte nel liquido, separato e dal deposito di allumina formatosi nella reazione e dall'alluminio rimasto inalterato, sia perchè messo in eccesso, sia perchè veniva ad esserlo ancor più, consumando l'idrogeno nascente parte della base solfinica.

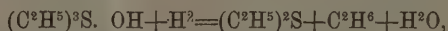
Riporto qui alcuni dati tra i migliori ottenuti:

	trovati	calc. per il rapporto <i>meta</i> ⁽¹⁾
Base	gr. 4,50	gr. 4,527
Alluminio	" 0,90	" 0,90
Base	" 9,41	" 9,95
Alluminio	" 1,98	" 1,98
Base	" 4,08	" 4,57
Alluminio	" 0,91	" 0,91
Base	" 1,37	" 1,20
Alluminio	" 0,24	" 0,24
Base	" 3,93	" 3,62
Alluminio	" 0,72	" 0,72
Base	" 12,81	" 12,07
Alluminio	" 2,4	" 2,4

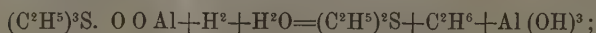
Le ultime tre esperienze vennero eseguite col campione di alluminio più puro.

Da quanto ho riferito riassumendo:

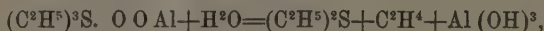
L'azione della soluzione dell'idrato di trietilsolfina sull'alluminio cessa quando il metallo è disciolto nel rapporto di un atomo ad una molecola di base solfinica, quindi, almeno in definitiva, è il metalluminato di trietilsolfina che viene a formarsi. Nella reazione, come quando l'alluminio si discioglie nell'idrato potassico o sodico, si svolge dell'idrogeno, parte del quale agisce sul legame solfinico, sia della base libera, secondo l'equazione:



sia del metalluminato di trietilsolfina, probabilmente secondo l'equazione:



infatti, mentre ancora dura l'azione della base sul metallo, già si vien decomponendo dell'allumina. Quando poi la soluzione del metalluminato sia molto concentrata e sottoposta all'azione del calore, può decomorsi anche totalmente e certamente secondo l'equazione:

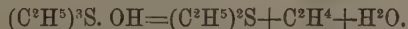


(¹) Calcolato tenendo ferma la cifra dell'alluminio, come risultante da determinazione più sicura.

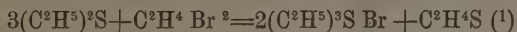
infatti nel vuoto sul cloruro di calcio o sull'acido solforico non si riesce ad essiccare il prodotto senza che esso venga a mano a mano e profondamente e completamente ad alterarsi, svolgendo solfuro di etile, gas etilene (come io provai con esperienza diretta) e separando dell'allumina.

Questo comportamento, sia della base solfinica di fronte all'idrogeno nascente, sia del suo metalluminato di fronte all'idrogeno nascente o da solo, trova riscontro nel modo di decomposizione della base solfinica da sola per azione del calore.

In un matraccio a distillare, mantenuto in un bagno di lega, e connesso con refrigerante munito di collettore, boccia a lavaggio e tubo a sviluppo, riscaldai su de' pezzi di pomice una soluzione di gr. 9 d'idrato di trietilsolfina in 100 c.c. d'acqua. Appena tutta l'acqua fu distillata, cominciai la decomposizione della base. Si ottennero gr. 5,6 (calc. 5,9) di solfuro di etile, il cui sale mercurico fondeva ad 81° - $82^{\circ},7$ e un gas completamente assorbibile dal bromo e che all'analisi endiometrica da un volume, dopo combustione ne dava due di anidride carbonica. In una 2^a esperienza, operando con la doppia quantità di base e facendo assorbire questo gas dal bromo, ottenni gr. 23,4 (calc. 24,8) di bromuro di etilene grezzo, che rettificato bolliva a 128° - $130^{\circ},6$ ($131^{\circ},6$ secondo Regnault e $130^{\circ},3$ secondo R. Schiff). In altri termini la decomposizione dell'idrato di trietilsolfina per azione del calore era accaduta secondo l'equazione:



Questo modo di decomposizione spiega poi perchè non si riesca dall'alcole etilico e solfuro d'etile ad ottenere per sintesi l'idrato di trietilsolfina, mentre si arriva ad ottenere il cloruro o il bromuro ecc., partendo dal solfuro di etile e dal cloruro o bromuro d'etile o dal bromuro d'etilene:



Mi sembra di qualche interesse ancora notare: Tuttevolte che la soluzione di una base complessa possa attaccare dell'alluminio metallico, questo metodo d'idrogenazione ha analiticamente un certo valore, poichè può fornire dei dati per giudicare della costituzione della base istessa.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BRIOSCHI dà il doloroso annuncio della morte del Socio straniero UGO GYLDÉN, mancato ai vivi il 9 novembre 1896; era stato nominato Socio nelle elezioni accademiche del corrente anno.

(1) I. B. f., 1875-256.

Il Socio CAPELLINI legge il seguente cenno necrologico del Socio straniero SIR J. PRESTWICH.

« Dolente di non aver potuto assistere alla prima adunanza della nostra Classe, mi sia permesso di dire oggi brevemente della grave perdita subita dalla geologia nel dì 23 dello scorso giugno per la morte di Sir JOSEPH PRESTWICH, che nell'agosto del 1894 l'Accademia si onorava di inscrivere tra i suoi Soci stranieri.

« Giuseppe Prestwich nato a Pensbury, Clapham, il 12 marzo 1812, da un'antica famiglia del Lancashire, compiuto il corso degli studi elementari a Parigi e a Londra, entrò nell'*University College* ove Edoardo Turner e Dionisio Lardner professavano la chimica e le scienze naturali.

« In un breve corso di quaranta lezioni per la chimica, il dott. Turner ne comprendeva appena tre per la geologia e la mineralogia, ed esse valsero ad innamorare di questi studi il giovane alunno che, fin da principio fu tra i più diligenti, e in seguito approfittò di ogni ritaglio di tempo per visitare il vicino museo britannico e studiare anche in quelle allora già ricche collezioni geologiche e mineralogiche.

« In quel tempo, con alcuni condiscepoli di 18 a 20 anni, fondò una Società di chimici e naturalisti intitolata: *Zetetical Society*; la Società comprendeva appena una quindicina di membri, i quali si esercitavano con conferenze e con esperienze in un piccolo laboratorio di chimica.

« Ma come spesso accade delle associazioni tra giovani studiosi, presto la *Zetetical Society* si sciolse, dovendo ciascuno dei soci curarsi seriamente della professione e degli affari.

« Il padre di Prestwich era mercante di vino e il giovane naturalista, contro sua vocazione, fu costretto a darsi agli affari e per quasi quarant'anni, fino al 1872, restò impegnato nel commercio; ma appassionato com'era per le scienze e soprattutto per la geologia, a questa dedicò ogni ritaglio di tempo di cui poté disporre. Non ancora ventenne, approfittando delle vacanze concessegli dalla professione, raccolse fossili nel Carbonifero di Coalbrook-Dale e preparò il suo primo lavoro di paleontologia stratigrafica pubblicato quattro anni dopo nelle « Transazioni » della Società geologica di Londra, nella quale a soli 21 anno aveva meritato di essere iscritto come socio ordinario.

« Dal 1836 al 1850, con frequenti viaggi in Francia e nel Belgio si mise in rapporto coi principali geologi e paleontologi; frattanto preparò notevoli Memorie sopra i bacini terziari di Londra e dell'Hampshire, e molta luce diffuse sulla vera posizione stratigrafica e sugli equivalenti cronologici delle sabbie di Thanet e dell'argilla di Londra.

« Dopo essersi occupato a fondo del Terziario, mentre la sua attenzione era rivolta ai più recenti depositi quaternari, ebbe notizia delle scoperte di Boucher de Perthes relative alle selci paleolitiche. Ben note erano ai geologi

tali scoperte e facilmente ne riconoscevano i rapporti con tutto quanto già da tempo era stato scoperto in talune caverne; però, mostrandosi non del tutto persuasi, in Francia ed in Inghilterra regnava tuttavia la maggiore incredulità sulla remota antichità dell'uomo.

« Dell'ardua quistione il Prestwich si interessò tra i primi personalmente, e volle vedere e rivedere coi propri occhi; però soltanto nel 1859, spronato dall'amico U. Falconer, intraprese ricerche dirette nella valle della Somma.

« Per prevenire ogni possibile contestazione, intraprese le sue esplorazioni in compagnia di J. Evans, Godwin Austen ed altri, e riconobbe che, in realtà, Boucher de Perthes e il dott. Rigollot avevano ragione, perchè in quei depositi diluviali trovavansi associati, contemporaneamente, resti di mammiferi di specie estinte e i primi avanzi della industria umana; ne distinse diversi orizzonti, e la sua Memoria letta alla Società Reale di Londra fu subito accolta con favore dai geologi.

« In quel tempo fui a Londra per la prima volta e dal grande maestro C. Lyell, col quale un anno prima avevo fatto escursioni nei dintorni del Golfo di Spezia e in diverse parti della Toscana, fui indirizzato e raccomandato anche al Prestwich per avere suggerimenti intorno a quanto avrei potuto studiare nel bacino di Londra. Io non saprei ridire quanto restai meravigliato trovando il già valentissimo geologo al suo banco in *Mark lane* nella *City* ove attendendo alacremente al commercio in vino, trovava altresì il tempo necessario per occuparsi seriamente di geologia e di paleontologia. Non potrò mai dimenticare quella mia prima intervista con chi aveva già un posto eminente tra i geologi della Gran Bretagna; la sua somma affabilità, la schietta compiacenza con la quale mi fornì le desiderate indicazioni, mi confermarono nel concetto che me ne era fatto per quanto ne aveva udito dall'ottimo Lyell. Fino agli ultimi giorni della sua vita, Prestwich si mantenne quale mi si rivelò allora, buono, affettuoso, sempre lieto di poter mettere in evidenza quanto fosse affezionato all'Italia e imparziale estimatore delle cose nostre.

« Per avere contribuito al progresso della Geologia, soprattutto con le ricerche e le considerazioni sui rapporti tra i depositi quaternari e i primi resti della industria umana, la Società Reale di Londra nel 1865 gli conferiva la medaglia Reale e se, nel settembre di quell'anno, il cholera in Europa non avesse molto disturbato la 2ª riunione della Società italiana di scienze naturali, egli si sarebbe trovato in Spezia con Carlo Vogt, Gabriele De Mortillet, I. Delanone e Maria Somervitte, per prender parte alla fondazione del Congresso internazionale di Antropologia e di Archeologia preistoriche.

« Dal 1866 al 1869 Prestwich si occupò di geologia applicata, trattando quistioni relative al carbon fossile e al modo di fornire acqua alla città di Londra; però non si distolse mai dalle ricerche sue predilette intorno alla remota antichità dell'uomo, in rapporto coi depositi quaternari e con le caverne ossifere.

« Vice-presidente della Società reale nel 1870-71, un anno dopo fu eletto Presidente della Società geologica di Londra alla quale apparteneva fino dal 1833; nel 1874 fu scelto come successore di Phillips per la cattedra di geologia nella Università di Oxford.

« Quando W. Buckland nel 1818 saliva la cattedra di mineralogia e geologia nella stessa Università e cercava, per quanto gli era possibile, di mettere le nuove e curiose scienze di accordo con la teologia, Prestwich era fanciullo e si cominciava a sospettare appena appena la importanza dei resti organici fossili nelle caverne, nelle breccie ossifere, nei terreni diluviali, e non sarebbe stato facile di pronosticare che il figlio di un mercante di vino avrebbe un giorno messo in evidenza la associazione di resti di mammiferi fossili con avanzi della industria umana nella Valle della Somma e che in seguito avrebbe occupato la stessa cattedra, dopo che Phillips sarebbe succeduto al canonico Buckland.

« Qualcuno si meravigliò che Prestwich, in età nella quale altri pensano a riposarsi, si sobbarcasse alla fatica non lieve delle lezioni, ma nessuno pensò che altri più degnamente di lui potesse occupare il posto rimasto vacante per la morte di Phillips; fino dalla sua prima lezione si dichiarò antiuniforista e raddoppiò le sue forze per combattere la vecchia scuola, dimostrando che quantunque non si debbano inventare cause diverse dalle attuali per spiegare quanto è avvenuto in passato, però bisogna ammettere che la intensità delle stesse forze modificatrici che prepararono la attualità fu talvolta grandemente diversa, e che non tutto quello che era stato sostenuto dai catastrofisti si doveva rigettare.

« Informata a questi principî è l'opera monumentale che ci ha lasciata il Prestwich col titolo: *Geology Chemical, Physical, and Stratigraphical*, frutto principalissimo del suo lavoro in Oxford e nel quale rivela tanta dottrina e tanta erudizione da poterci agevolmente persuadere che quei due volumi basterebbero per giustificare quanto egli fosse degno della stima acquisita per tutto il mondo e delle grandi onorificenze che gli furono tributate in questi ultimi anni.

« Nel 1888 presiedette il IV Congresso geologico internazionale a Londra e lasciata la cattedra per ritirarsi nella sua deliziosa villa di Darent-Hulme, con la sua rinnovellata attività sorprese amici ed ammiratori.

« Con numerose pubblicazioni, tra le quali notevolissima quella letta alla Società Reale di Londra il 9 marzo 1893, trattò una ardua ed importantissima questione intorno ai depositi costituitisi alla superficie alla fine del periodo glaciale o del così detto periodo post-glaciale, in rapporto con i resti dell'industria umana dell'epoca paleolitica (*On the evidences of a submergence of Western Europe and of the Mediterranean coasts at the close of the glacial or so-called post-glacial period, and immediately preceding the neolithic or recent period.* Phil. Trans. of the R. Society of London, vol. 184, 1893).

« Con queste importantissime ricerche il Prestwich segnalò un campo nuovo per interessanti investigazioni, dalle quali dobbiamo riprometterci nuova luce sulla più remota antichità dell' uomo; nel 1894 il suo scritto intorno alla causa possibile per la origine della tradizione del Diluvio, letta dal prof. T. Rupert Jones in una riunione al *Victorie Institut* attirò seriamente la attenzione dei geologi, i quali vieppiù si persuasero dei rapporti cronologici, dirò anzi della coincidenza, del così detto Rubble-drift con la catastrofe della quale ha trattato maestrevolmente anche il Suess con la indicazione di *Diluvio universale* (« *A possible cause. for the origin of the tradition of the Flood* ». London 1894).

« Il 1° gennaio di questo anno, essendosi riconosciuti i grandi benefizi da esso recati alla scienza, gli fu conferito l' ordine del Bagno col titolo di *Sir*; titolo del quale erano stati pure insigniti i suoi avi nel secolo passato.

« Giuseppe Prestwich fu l' ultimo della seconda generazione dei grandi geologi inglesi, egli fu uno dei più grandi del nostro secolo, come ebbe ad affermare anche il Gaudry; amato da tutti, da tutti rimpianto, perchè non meno che dottissimo egli fu infinitamente buono ».

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario BLASERNA presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci CAPELLINI, NASINI, RIGHI e dal prof. FAVARO. Presenta inoltre il vol. VI della edizione nazionale delle *Opere di Galileo Galilei*, pubblicata sotto gli auspici di S. M. il Re, e gli ultimi fascicoli del *Trattato di ottica fisiologica* del defunto prof. HELMHOLTZ.

Il Socio BELTRAMI presenta una pubblicazione del prof. G. LORIA, ed accompagna la presentazione colle seguenti parole:

« Ho l' onore di offrire all' Accademia, per incarico dell' egregio Autore, un ragguardevole lavoro storico-critico del prof. G. Loria, dell' Università di Genova, intitolato: *Il passato ed il presente delle principali teorie geometriche*. Già fin dal 1887 l' Autore aveva inserito una Monografia collo stesso titolo nelle Memorie dell' Accademia di Torino; ma il presente volume, di quasi 400 pagine, che figura come seconda edizione di quella Monografia, ha un'estensione pressochè quadrupla e svolge l' argomento con ampiezza di gran lunga maggiore, tanto nell' esposizione dei concetti e dai metodi, quanto nella citazione e nell' analisi degli scritti relativi alle diverse dottrine geometriche cui sono dedicati i singoli capitoli.

« Sotto quest' ultimo aspetto si può dire che il libro dà una quasi completa bibliografia degli scritti pubblicati in ogni lingua nella seconda metà del nostro secolo, bibliografia che si estende anche ad alcuni rami di scienza (come la geometria differenziale e la enumerativa) che non erano stati distinta-

mente contemplati nella Monografia, e che è corredata, almeno per le più importanti pubblicazioni, da cenni illustrativi scritti con precisione e sobrietà.

« Il prof. Loria ha reso con questo lavoro un vero servizio ai numerosi cultori della geometria ed ha dato un esempio che meriterebbe grandemente d'essere imitato rispetto a molte altre discipline della matematica pura ed applicata ».

Il Socio STRÜVER offre, a nome dell'autore prof. PORTIS, la continuazione degli *Studi sulla storia fisica del bacino di Roma*.

Il Socio CANNIZZARO presenta alcune pubblicazioni del prof. CARUSO.

CORRISPONDENZA

Il Segretario BLASERNA dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Lisbona; la R. Accademia delle scienze di Amsterdam; la Società di scienze naturali di Emden; la Società Reale di Londra; la Società geologica di Manchester.

Annunciano l'invio delle proprie pubblicazioni:

Il Ministero della Pubblica Istruzione; il Corpo Reale delle Miniere, di Roma; la R. Accademia delle scienze di Stockholm; l'Accademia delle scienze di Cracovia; il R. Istituto Geodetico di Potsdam; l'Osservatorio di Greenwich.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 6 dicembre 1896.

Bombicci L. — Il tirocinio sperimentale di compimento ai corsi universitari di scienze fisiche e naturali. Bologna, 1896. 8°.

Capellini G. — Caverne e breccie ossifere dei dintorni del Golfo di Spezia. Bologna, 1896. 4°.

Dei A. — La vescica idrostatica dei pesci, e l'apparato areostatico e polmonare degli uccelli. Siena, 1895. 8°.

Id. — Organi di locomozione degli uccelli e dei pesci ecc. Siena, 1896. 8°.

Esperienze e ricerche fatte nel quinquennio 1888-1892 e nel triennio 1893-1895, nell'Istituto agrario della R. Università di Pisa. Pisa, 1896. 8°.

Favaro A. — Per la edizione nazionale delle opere di G. Galilei, Firenze, 1896. 4°.

- Galilei G.* — Le opere. Ediz. Nazionale. Vol. VI. Firenze, 1896. 4°.
- Gallardo A.* — Semillas y frutos. Buenos Ayres, 1896. 8°.
- Hahn A.* — Demeter und Baubo. Versuch einer Theorie der Entstehung unseres Ackerbaus. Lübeck, 1896. 8°.
- Helmholtz H. v.* — Handbuch der Physiologischen Optik. Lief. 13-17 (Schluss). Leipzig, 1896. 8°.
- List of the vertebrate animals now or lately living in the Gardens of the Zoological Society of London. 9th ed, 1896. London, 8°.
- Meli R.* — Ancora due parole sull'età geologica delle sabbie classiche del Monte Mario. Roma, 1895. 8°.
- Id.* — Ancora sugli esemplari di *Neptunea sinistrorsa* Desh. (*Fusus*) pescati sulla costa d'Algeri. Roma, 1895. 8°.
- Id.* — Notizie sui resti di mammiferi fossili rinvenuti recentemente in località italiane. Roma, 1896. 8°.
- Nasini R.* — Ricerche sperimentali eseguite nell'anno 1894-95 nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova. Padova, 1896. 8°.
- Portis A.* — Contribuzioni alla storia fisica del Bacino di Roma e studi sopra l'estensione da darsi al pliocene superiore. Vol. II, p. 4^a e 5^a. Torino, 1896. 4°.
- Righi A.* — Sulla propagazione della elettricità nei gas attraversati dai raggi di Röntgen. Bologna, 1896. 4°.
- Reina V.* — Triangolazione della città di Roma. Roma, 1896. 8°.

P. B.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 dicembre 1896.

A. MESSEDAGLIA Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulle equazioni a derivate parziali del 2° ordine.* Nota del Socio U. DINI.

Riprendendo le formole e i risultati della mia Nota su questo stesso soggetto pubblicata nel fascicolo precedente, e le numerazioni tutte relative, aggiungo ora alcune considerazioni a complemento di quelli studi, e altre applicazioni delle formole (2) e (3) del §.1.

8. Osserviamo che data una equazione della forma (10) o (16), si può moltiplicarla tutta per un fattore G che, quando si voglia che non avvengano cambiamenti nei segni dei suoi termini, potremo supporre sempre positivo, e prenderlo ad es. sotto la forma e^{μ} con μ funzione regolare entro C ; e allora nei valori (18) o (21) di H alcuni termini subiscono cambiamenti che non corrispondono alla semplice moltiplicazione di essi per G ; e si può quindi profittare della indeterminazione di questa funzione G , e sceglierla in modo da fare acquistare certe particolarità alle quantità stesse H , o ad alcune parti di esse.

Così ad esempio per ciò che si riferisce al coefficiente di U^2 in H del quale ci occupammo già in modo speciale al § 5, si può osservare che, senza fare uso del processo che già seguimmo, basato sulla indeterminazione delle quantità m ed n , e pel quale fu necessario supporre che il determinante delle forme (22) o (27) fosse positivo o nullo e non fossero $\lambda = \mu = \nu = 0$, profittando della indeterminazione di G potremo scegliere le quantità m ed n come

meglio ci tornerà comodo, e prenderle ad esempio uguali a zero o ad altre quantità date, e poi determinare G colla integrazione di una equazione a derivate parziali in modo che il detto coefficiente di U^2 risulti diverso da zero e positivo in tutto C ; e ciò evidentemente anche nel caso in cui i coefficienti della forma (22) o (27) fossero tutti nulli, o fossero nulli a, b, c e h ; dal che apparisce anche che i risultati precedenti si estendono, sotto certe condizioni, anche alle equazioni a derivate parziali del primo ordine.

E di questa possibilità di determinare il fattore G in modo da rendere soddisfatte certe condizioni speciali, ci si può anche valere per sostituire alla forma (27), quando ad es. i suoi coefficienti siano tutti zero, o il loro determinante prenda anche valori negativi, un'altra forma i cui coefficienti o il cui determinante presentino date particolarità; però non bisognerà trascurare di osservare che le nuove condizioni da soddisfare potranno far sì che il valore di G venga a presentare qualche singolarità entro C , al che però potrà talvolta rimediarsi sostituendo al campo C una porzione determinata di esso.

Supponendo ad es. di partire da una equazione della forma (10) o (16) nella quale h sia data o sia ridotta ad essere una costante, se avverrà che i coefficienti della forma corrispondente (27), cioè di:

$$\left(a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)^2 + 2 \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}\right) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \left(c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)^2,$$

vengano ad essere zero o avere un determinante negativo \mathcal{A} in qualche punto, linea, o porzione superficiale di C , colla introduzione del fattore G alla forma stessa verrà sostituita l'altra:

$$\begin{aligned} & \left(Ga + Gh \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + hU \frac{\partial^2 G}{\partial y^2}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)^2 + 2 \left(Gb - Gh \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - \right. \\ & \left. - hU \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y}\right) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \left(Gc + Gh \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + hU \frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)^2, \end{aligned}$$

il cui determinante \mathcal{A}_1 sarà:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_1 = GA + hU \left\{ \left(a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}\right) G \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + 2 \left(b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}\right) G \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} + \right. \\ \left. + \left(c + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right) G \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} - hU \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y}\right)^2\right) \right\}; \end{aligned}$$

e se si vorrà che questo determinante \mathcal{A}_1 abbia un certo valore speciale dato D_1 , bisognerà colla integrazione di una equazione a derivate parziali di 2° ordine determinare G in modo che si abbia $\mathcal{A}_1 = D_1$; ma ciò evidentemente *potrà* portare che G debba avere qualche singolarità entro C .

Ammettendo ad es. che sul contorno s di C la U sia zero, e tale non sia D_1 , e anzi sia $D_1 > 0$, bisognerà evidentemente che sul contorno stesso G o le sue derivate siano infinite; ma se sul contorno sarà $D_1 = 0$, allora non è da escludere che si possa soddisfare entro C alla equazione $\mathcal{A}_1 = D_1$ con

una funzione G che sia integrale di essa e sul contorno sia sempre uguale a zero; e evidentemente questa funzione potrà darsi che esista, se per la equazione $\mathcal{A}_1 = D_1$ in G non verranno soddisfatte le condizioni che si avevano nei paragrafi precedenti per la funzione U definita dalle equazioni (10) o (16).

Ulteriori sviluppi però sarebbero necessari su questo punto, e di essi mi occuperò in altra occasione, mostrando allora in particolare come malgrado la presenza della funzione U e delle sue derivate in \mathcal{A}_1 possano queste osservazioni essere utili anche in casi nei quali U non è conosciuta.

9. Un'altra trasformazione, che comprende come casi particolari alcune comunemente usate, è quella per la quale alla funzione U che comparisce nella equazione data se ne sostituisce un'altra z legata ad U dalla formola

$$(33) \quad U = f(x, y, z).$$

Indicando infatti per abbreviare con p, q, r, s, t le solite derivate parziali di z e calcolando $\frac{\partial U}{\partial x}, \frac{\partial U}{\partial y}, \dots$ colla regola di derivazione delle funzioni composte, basta sostituire nella equazione data (10) o (16), p. es. nella (10), i valori che così si trovano, per ridurre la equazione stessa all'altra:

$$(34) \quad Ar + 2Bs + Ct + 2H(rt - s^2) + L = 0,$$

dove:

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} A &= \left\{ a_1 + 2h_1 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} q + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} q^2 \right) \right\} \frac{\partial f}{\partial z}, \\ B &= \left\{ b_1 - 2h_1 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} p + \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} q + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} pq \right) \right\} \frac{\partial f}{\partial z}, \\ C &= \left\{ c_1 + 2h_1 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} p + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} p^2 \right) \right\} \frac{\partial f}{\partial z}, \\ H &= h_1 \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)^2, \\ L &= \left\{ a_1 \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + 2h_1 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \right)^2 \right) \right\} p^2 + 2 \left\{ b_1 \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + \right. \\ &\quad \left. + 2h_1 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right) \right\} pq + \left\{ c_1 \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + \right. \\ &\quad \left. + 2h_1 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} \right)^2 \right) \right\} q^2 + 2 \left\{ a_1 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} + b_1 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} + \right. \\ &\quad \left. + 2h_1 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \right) \right\} p + 2 \left\{ b_1 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} + c_1 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} + \right. \\ &\quad \left. + 2h_1 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} \right) \right\} q + a_1 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + 2b_1 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + c_1 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \\ &\quad \left. + 2h_1 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) \right\} + l_1, \end{aligned} \right.$$

indicando con a_1, b_1, c_1, h_1, l_1 ciò che divengono a, b, c, h, l quando invece di $U, \frac{\partial U}{\partial x}, \frac{\partial U}{\partial y} \dots$ vi si pongono i loro valori ottenuti dalla (33);

e può darsi evidentemente che la nuova equazione presenti nei suoi coefficienti certe particolarità che giovinno per l'applicazione delle formole dei paragrafi precedenti.

10. Supponendo in particolare che la (33) abbia la forma $U = f(z)$, è evidente che la equazione trasformata della (10) diviene:

$$\{ (a_1 + 2h_1 f'' q^2) r + 2(b_1 - 2h_1 f'' pq) s + (c_1 + 2h_1 f'' p^2) t + \\ + 2h_1 f'(rt - s^2) \} f' + L = 0$$

con:

$$L = f''(a_1 p^2 + 2b_1 pq + c_1 q^2) + l_1;$$

e quindi la forma (22) che viene a figurare nel valore (21) di H corrispondente a questa equazione in z sarà:

$$\left\{ a_1(f' - f''z) + h_1 f'^2 t + z \frac{\partial^2(h_1 f'^2)}{\partial y^2} \right\} p^2 + 2 \left\{ b_1(f' - f''z) - h_1 f'^2 s - \right. \\ \left. - z \frac{\partial^2(h_1 f'^2)}{\partial x \partial y} \right\} pq + \left\{ c_1(f' - f''z) + h_1 f'^2 r + z \frac{\partial^2(h_1 f'^2)}{\partial x^2} \right\} q^2,$$

ed è notevole che in questa i coefficienti a_1, b_1, c_1 spariscono quando sia $f' = f''z$, cioè quando si prenda $U = \alpha z^2 + \beta$ con α e β costanti.

11. Supponendo invece $U = \lambda + z$, con λ funzione determinata (ma da prendersi a piacere) di x e y , si vede subito dalle (35) che la equazione trasformata della (10) diviene:

$$(36) \left(a_1 + 2h_1 \frac{\partial^2 \lambda}{\partial y^2} \right) r + 2 \left(b_1 - 2h_1 \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x \partial y} \right) s + \left(c_1 + 2h_1 \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} \right) t + \\ + 2h_1(rt - s^2) + a_1 \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} + 2b_1 \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x \partial y} + c_1 \frac{\partial^2 \lambda}{\partial y^2} + 2h_1 \left(\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) + \\ + l_1 = 0,$$

e la forma (27) corrispondente a questa equazione sarà:

$$\left(a_1 + 2h_1 \frac{\partial^2 \lambda}{\partial y^2} + h_1 t + z \frac{\partial^2 h_1}{\partial y^2} \right) p^2 + 2 \left(b_1 - 2h_1 \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x \partial y} - h_1 s - z \frac{\partial^2 h_1}{\partial x \partial y} \right) pq + \\ + \left(c_1 + 2h_1 \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} + h_1 r + z \frac{\partial^2 h_1}{\partial x^2} \right) q^2$$

e potrà anche scriversi:

$$(37) \left(a_1 + h_1 \frac{\partial^2 \lambda}{\partial y^2} + h_1 \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + z \frac{\partial^2 h_1}{\partial y^2} \right) p^2 + 2 \left(b_1 - h_1 \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x \partial y} - \right. \\ \left. - h_1 \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - z \frac{\partial^2 h_1}{\partial x \partial y} \right) pq + \left(c_1 + h_1 \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} + h_1 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + z \frac{\partial^2 h_1}{\partial x^2} \right) q^2;$$

e se anche senza conoscere l'integrale U della (10) sapremo che nel campo C esso si mantiene finito e continuo insieme alle sue derivate prime e seconde, e queste non superano in valore assoluto un certo numero, allora supponendo senz'altro $h_1 = 1$, e indicando con $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ numeri maggiori dei valori assoluti di $a + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}$, $b - \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}$, $c + \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$, è evidente che se prenderemo

$\lambda = X + Y$ con X e Y funzioni di x e y soltanto rispettivamente, basterà che sia ad es.:

$$X'' = \bar{c} + \bar{b}, \quad Y'' = \bar{a} + \bar{b}, \quad \text{o} \quad X = \frac{\bar{c} + \bar{b}}{2} x^2, \quad Y = \frac{\bar{a} + \bar{b}}{2} y^2,$$

per essere certi che i coefficienti di p^2 e q^2 nella (37) saranno positivi e maggiori di \bar{b} , e quindi il determinante della forma stessa (37) sarà positivo; talchè col fare la trasformazione:

$$U = \frac{1}{2} (\bar{c} + \bar{b}) x^2 + \frac{1}{2} (\bar{a} + \bar{b}) y^2 + z,$$

con \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} determinati nel modo indicato, la forma (27) corrispondente alla equazione trasformata in z verrà ridotta a determinante positivo, il che mi pare abbastanza notevole.

12. Pel solito però questa trasformazione $U = \lambda + z$ si applica alle equazioni di forma (16) per le quali cioè $l = 2d \frac{\partial U}{\partial x} + 2e \frac{\partial U}{\partial y} + gU - g_0$, e quando in essa i coefficienti a , b , $c \dots$ contengono soltanto x e y e quindi non mutano colla trasformazione. In questo caso la quantità l_1 trasformata di l è:

$$l_1 = 2d \frac{\partial \lambda}{\partial x} + 2e \frac{\partial \lambda}{\partial y} + g\lambda - g_0 + 2dp + 2eq + gz.$$

e prendendo λ in modo che si abbia:

$$a \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 \lambda}{\partial y^2} + 2h \left(\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \lambda}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) + \\ + 2d \frac{\partial \lambda}{\partial x} + 2e \frac{\partial \lambda}{\partial y} + g\lambda = g_0,$$

cioè supponendo che λ sia un integrale particolare dell'equazione data stessa (16), l'equazione trasformata in z diverrà:

$$\left(a + 2h \frac{\partial^2 \lambda}{\partial y^2} \right) r + 2 \left(b - 2h \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x \partial y} \right) s + \left(c + 2h \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} \right) t + \\ + 2h(rt - s^2) + 2dp + 2eq + gz = 0,$$

cioè sarà della stessa forma della (16) ma mancherà del termine noto g_0 ; talchè nel fare le applicazioni dei teoremi del § 6 non avremo da considerare il termine $g_0 U$, e quindi tutte le condizioni si ridurranno più semplici. E così nel caso particolare di $h = 0$, cioè delle equazioni della forma:

$$(38) \quad a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + 2d \frac{\partial U}{\partial x} + 2e \frac{\partial U}{\partial y} + gU = g_0,$$

i coefficienti delle quali contengano soltanto x e y , si ritrova il teorema dei signori Bianchi e Picard sulla unicità degli integrali (regolari) che prendono valori dati al contorno di C quando $ac - b^2 \geq 0$; e le limitazioni che si hanno pel campo C sono quelle che vengono dalle considerazioni del § 5 o del § 8.

Più generalmente poi, qualunque siano i coefficienti della equazione data (10) o (16), se si vorrà che un suo integrale sia regolare in C e abbia

sul contorno valori dati, allora si può dire che quando con un processo qualsiasi si riesca a trovare una funzione λ pure regolare in C che sul contorno abbia appunto quei valori, se avverrà che col porre $U = \lambda + z$ la equazione trasformata in z (36) soddisfi alle condizioni del § 6, la stessa funzione λ sarà l'integrale richiesto, il quale perciò sarà unico.

13. Risultati notevoli si hanno pure se si considera la trasformazione $U = \lambda + \mu z$, con λ e μ funzioni delle sole x e y ; poichè nel caso ad es. della equazione (38) se prenderemo per λ un integrale particolare della equazione stessa (38) e per μ un integrale dell'altra che si ottiene da questa col sopprimervi il 2° membro, la equazione trasformata in z mancherà del termine in z e di quello indipendente da z .

Più generalmente poi si potrebbe considerare la trasformazione $U = f(x, y, z)$ dove $f(x, y, z)$ rispetto a z è una funzione razionale intera di grado qualsiasi n ; e determinandone opportunamente i coefficienti come funzioni di x e y si potrebbe far sì che la equazione trasformata venisse ad avere proprietà speciali. Così ad es. prendendo per $f(x, y, z)$ una funzione di 2° grado $\lambda + \mu z + \nu z^2$ con λ, μ, ν funzioni di x e y da determinarsi, allora sotto certe condizioni rispetto ai coefficienti $a, b, c \dots$, nella equazione trasformata in z della (38) si faranno sparire anche i termini in p e q , e questa si presenterà sotto la forma:

$$(ar + 2bs + ct)(\mu + 2\nu z) + 2(ap^2 + 2b\mu q + cq)v = 0;$$

e nel valore (21) di H applicato a questa equazione, la forma (22) diverrà la seguente:

$$H = \mu(ap^2 + 2bpq + cq^2).$$

Però è da notare che con queste trasformazioni, pure essendo regolare entro C la funzione U , potrà non esserlo la corrispondente funzione z ; e quindi il giungere a concludere che non esistono funzioni regolari z di x e y entro C che siano integrali delle equazioni trasformate non permetterà, senza altre considerazioni, di trarre la stessa conclusione per la funzione U .

14. In generale poi è da notare che quando in una equazione a derivate parziali di qualsiasi ordine in U si fa la trasformazione $U = f(x, y, z)$, si può come nei casi precedenti dare avanti la funzione f e proporsi la determinazione di z in funzione di x e y in modo da soddisfare alla equazione trasformata, come si può invece, dandosi anticipatamente questa funzione $z(x, y)$, proporsi di determinare la funzione f , di tre variabili x, y, z considerate come indipendenti, in modo da soddisfare la equazione trasformata stessa riguardata come una equazione a derivate parziali in f . Nel primo caso essendo allora data f come funzione dei punti dello spazio, il problema viene ad equivalere a quello di cercare su quale superficie $z = z(x, y)$ la funzione data dei punti dello spazio $f(x, y, z)$ diventa una funzione che ha le particolarità stabilite dalla equazione che si considera; nel secondo caso invece

si cerca la funzione f dei punti dello spazio che su una superficie data $z = z(x, y)$ ha le particolarità che vengono dalla equazione stessa.

Invece poi di trasformazioni che fanno di endere la funzione U da un'altra z , si potrebbero fare cambiamenti delle variabili indipendenti x e y in altre u e v ; ma noi non ci fermeremo su questi.

15. Aggiungiamo che i risultati ottenuti finora vengono a riferirsi più specialmente a equazioni (10) o (16) per le quali $ac - b^2 \geq 0$; ma per la presenza di l e g_0 nelle formole (18) o (19) che danno i valori di H , e per le considerazioni generali del § 5, si comprende che potranno talvolta estendersi anche a casi nei quali questa condizione di $ac - b^2 \geq 0$ in tutto C non sia soddisfatta.

Così ad es. quando questo avvenga, ma l abbia la forma:

$$l = \frac{1}{U} \left(\alpha + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + U \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + \frac{2}{U} \left(\beta - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} - U \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + \\ + \frac{2}{U} \left(\gamma + h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + U \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 + \bar{l}$$

è evidente che la forma di 2° grado (22) in $\frac{\partial U}{\partial x}$, $\frac{\partial U}{\partial y}$ che si ha nella espressione (21) di H , si ridurrà alla seguente:

$$(a - \alpha) \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + 2(b - \beta) \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} + (c - \gamma) \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2$$

e il suo determinante $(a - \alpha)(c - \gamma) - (b - \beta)^2$, a seconda dei valori che avranno α, β, γ potrà non essere mai negativo nel campo C , e i teoremi precedenti potranno essere applicabili.

16. Tutti questi risultati suppongono l'esistenza di integrali della equazione data (10) o (16) che siano regolari in tutto il campo C (il contorno incluso) o nella porzione di questo campo che si considera; e come è noto i problemi relativi all'esistenza degli integrali medesimi in generale presentano gravi difficoltà, e sono risolti soltanto per casi speciali.

È poi da notare (sempre sotto questa restrizione relativa alla esistenza della funzione integrale U regolare entro C) che i teoremi relativi alla unicità dell'integrale stesso si estendono anche a numerosi altri casi nei quali si hanno altre condizioni al contorno diverse da quella di essere dati i valori di U sul contorno stesso.

Se si osserva infatti che nella formola (15) sotto l'integrale del secondo membro figura il prodotto $\bar{L}U$, si vede subito che per la validità dei teoremi che abbiamo dato sull'essere zero U in tutto C , non importa che sul contorno sia zero U , ma basta che lo sia il prodotto $\bar{L}U$; e quindi, sempre « sotto le condizioni dei § 6 e seg. essi varranno anche quando si sappia « che sul contorno stesso è zero \bar{L} e non si sappia nulla di U , o quando « si sappia che su una parte del contorno è zero U e sull'altra parte è

« zero \bar{L} ; e in corrispondenza si avranno altri teoremi sulla unicità della « funzione integrale delle equazioni (20) quando siano date altre condizioni « speciali al contorno ».

E così supponendo ad es. che si tratti delle equazioni della forma (16), nel qual caso secondo le formole del § 3 si ha $\bar{L} = L + dU \frac{\partial x}{\partial p} + eU \frac{\partial y}{\partial p}$, dove L è dato dalla (13), basta osservare che $\frac{\partial x}{\partial p} = -\frac{\partial y}{\partial s}$, $\frac{\partial y}{\partial p} = \frac{\partial x}{\partial s}$ per vedere subito che \bar{L} può porsi sotto la forma:

$$\begin{aligned} \bar{L} = & a \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial p} + b \left(\frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial x}{\partial p} + \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial p} \right) + c \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial p} + \\ & + h \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \frac{\partial U}{\partial y} \right) \frac{\partial x}{\partial p} + \left(-\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial U}{\partial y} \right) \frac{\partial y}{\partial p} \right] - \\ & - \frac{1}{2} U \frac{\partial}{\partial s} \left\{ \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial h}{\partial y} - \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial h}{\partial x} \right\} - \frac{1}{2} U \left\{ \left(\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - 2m - 2d \right) \frac{\partial x}{\partial p} + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial b}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial y} - 2n - 2e \right) \frac{\partial y}{\partial p} \right\}, \end{aligned}$$

nella quale il fattore che moltiplica h può anche scriversi $\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 \frac{\partial}{\partial s} \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)}{\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)}$

quando $\frac{\partial U}{\partial x}$ non sia zero; e di qui si scorge subito come si potrebbero indicare varî casi notevoli nei quali a seconda dei dati relativi al contorno si avrà $\bar{L} = 0$ su tutto o parte del contorno stesso.

In particolare ponendoci nel caso delle equazioni di tipo ellittico $a = c = 1$, $b = h = 0$ considerate dai signori Bianchi e Picard, siccome si avrà:

$$\bar{L} = \frac{\partial U}{\partial p} + (m + d) \frac{\partial x}{\partial p} - (n + e) \frac{\partial y}{\partial p},$$

e può sempre prendersi (§ 8) $m = -d$, $n = -e$, si potrà senz'altro concludere che l'integrale delle equazioni della forma:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + 2d \frac{\partial U}{\partial x} + 2e \frac{\partial U}{\partial y} + gU = g_0$$

« è completamente determinato almeno in campi speciali quando su una « parte del contorno è data la funzione U , e sull'altra parte è data la de- « rivata rispetto alla normale $\frac{\partial U}{\partial p}$ ».

17. Passiamo ora a dare altre applicazioni delle formole (2) e (3).

Supponiamo perciò nella (2) $U_1 = U$, $V_1 = V$, $\gamma = \gamma_1 = \delta = \delta_1 = 0$, avremo la formola:

$$(39) \iint \left[\alpha \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \beta_1 \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} + \beta \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial x} + \alpha_1 \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} + V \left\{ \alpha \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \right. \right. \\ \left. \left. + (\alpha_1 + \beta) \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \beta_1 \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_1}{\partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \left(\frac{\partial \beta}{\partial x} + \frac{\partial \beta_1}{\partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial y} \right\} \right] dx dy = \\ = - \int \left[\left(\alpha \frac{\partial x}{\partial p} + \alpha_1 \frac{\partial y}{\partial p} \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \left(\beta \frac{\partial x}{\partial p} + \beta_1 \frac{\partial y}{\partial p} \right) \frac{\partial U}{\partial y} \right] V ds,$$

e facendovi, una volta $\beta_1 = \alpha$, $\alpha_1 = \beta$, e un'altra $\beta_1 = \alpha$, $\alpha_1 = -\beta$, coll'osservare che $\frac{\partial x}{\partial p} = -\frac{\partial y}{\partial s}$, $\frac{\partial y}{\partial p} = \frac{\partial x}{\partial s}$ si ottengono le altre:

$$(40) \iint \left[\alpha \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \beta \left(\frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \right. \\ \left. + V \left\{ \alpha \mathcal{A}^2 U + 2\beta \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \left(\frac{\partial \beta}{\partial x} + \frac{\partial \alpha}{\partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial y} \right\} \right] dx dy = \\ = - \int \left[\alpha \frac{\partial U}{\partial p} + \beta \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial p} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial x}{\partial p} \right) \right] V ds,$$

$$(41) \iint \left[\alpha \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \beta \left(\frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + V \left\{ \alpha \mathcal{A}^2 U + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} - \frac{\partial \beta}{\partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \left(\frac{\partial \beta}{\partial x} + \frac{\partial \alpha}{\partial y} \right) \frac{\partial U}{\partial y} \right\} \right] dx dy = - \int \left(\alpha \frac{\partial U}{\partial p} - \beta \frac{\partial U}{\partial s} \right) V ds,$$

talchè se si farà nella prima di queste $\alpha = 1$, $\beta = 0$, $U = 0$, e nella seconda $\alpha = 0$, $\beta = 1$, e $\alpha = 1$, $\beta = 0$ avremo le formole note:

$$(42) \left\{ \begin{aligned} & \iint \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 + U \mathcal{A}^2 U \right\} dx dy = - \int U \frac{\partial U}{\partial p} ds, \\ & \iint \left(\frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} \right) dx dy = \int V \frac{\partial U}{\partial s} ds, \\ & \iint \left\{ \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} \right\} + V \mathcal{A}^2 U \right\} dx dy = - \int V \frac{\partial U}{\partial p} ds, \end{aligned} \right.$$

delle quali la prima è caso particolare dell'ultima, perchè si ha da questa facendovi $V = U$. E in tutte queste il $\mathcal{A}^2 U$ rappresenta al solito la somma delle derivate seconde $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}$.

Se nella (2), pure facendovi $U_1 = U$, $V_1 = V$, avessimo lasciate indeterminate γ , γ_1 , δ e δ_1 , avremmo avuto altre formole più generali che qui non stiamo a scrivere, ma che possono esse pure giovare in casi particolari.

18. Risultati più importanti si hanno dalle applicazioni della formola (3).

Facendovi $U_1 = U$, $V_1 = V$, $\alpha_1 = \beta$, $\delta = \delta_1 = 0$, e aggiungendo ai due membri di essa quelli dell'altra:

$$\iint \left[2V \left(\gamma \frac{\partial U}{\partial x} + \gamma_1 \frac{\partial U}{\partial y} \right) + 2UV \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x} + \frac{\partial \gamma_1}{\partial y} \right) + \right. \\ \left. + 2U \left(\gamma \frac{\partial V}{\partial x} + \gamma_1 \frac{\partial V}{\partial y} \right) \right] dx dy = -2 \int UV \left(\gamma \frac{\partial \gamma}{\partial p} + \gamma_1 \frac{\partial \gamma}{\partial p} \right) ds,$$

che si ha dalla (1) cambiandovi X, Y in $2\gamma UV$ e $2\gamma_1 UV$, basterà prendere γ e γ_1 determinati dalle formole:

$$2\gamma = 2d - \frac{\partial \alpha}{\partial x} - \frac{\partial \beta}{\partial y}, \quad 2\gamma_1 = 2e - \frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{\partial \beta_1}{\partial y},$$

per ottenere subito la formola seguente:

$$(43) \quad \iint \left[V \left\{ \alpha \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2\beta \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \beta_1 \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + 2d \frac{\partial U}{\partial x} + 2e \frac{\partial U}{\partial y} + \right. \right. \\ \left. \left. + gU - g_0 \right\} - U \left\{ \alpha \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + 2\beta \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + \beta_1 \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + 2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} - d \right) \frac{\partial V}{\partial x} + \right. \right. \\ \left. \left. + 2 \left(\frac{\partial \beta}{\partial x} + \frac{\partial \beta_1}{\partial y} - e \right) \frac{\partial V}{\partial y} + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(g + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 \beta}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \beta_1}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial d}{\partial x} - 2 \frac{\partial e}{\partial y} \right) V \right\} \right] dx dy = - \iint g_0 V dx dy - \\ - \int \left[\left(\alpha \frac{\partial x}{\partial p} + \beta \frac{\partial y}{\partial p} \right) \left(V \frac{\partial U}{\partial x} - U \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \left(\beta \frac{\partial x}{\partial p} + \beta_1 \frac{\partial y}{\partial p} \right) \left(V \frac{\partial U}{\partial y} - U \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \right. \\ \left. + \left\{ \left(2d - \frac{\partial \alpha}{\partial x} - \frac{\partial \beta}{\partial y} \right) \frac{\partial x}{\partial p} + \left(2e - \frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{\partial \beta_1}{\partial y} \right) \frac{\partial y}{\partial p} \right\} UV \right] ds.$$

Cambiamo ora in questa α, β, β_1 rispettivamente in $a + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}$,

$b - h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y}$, $c + h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}$, e osserviamo che allora fra i termini che moltiplicano U sotto l'integrale doppio nel primo membro, come fra quelli sotto l'integrale semplice del secondo membro, vengono a figurarne alcuni che contengono h e le sue derivate; e indicando con P_h l'insieme di quelli del primo membro e con Q_h l'insieme di quelli del secondo, con facili calcoli si trova:

$$(44) \quad P_h = \frac{\partial^2 \left(h \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \cdot V \right)}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 \left(h \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \cdot V \right)}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \left(h \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \cdot V \right)}{\partial y} = \\ = \frac{\partial^2 (hV)}{\partial y^2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 (hV)}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 (hV)}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2},$$

$$(45) \quad Q_h = \left\{ U \frac{\partial (hV)}{\partial x} - hV \frac{\partial U}{\partial x} \right\} \frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)}{\partial s} - \left\{ U \frac{\partial (hV)}{\partial y} - hV \frac{\partial U}{\partial y} \right\} \frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)}{\partial s}.$$

Si otterrà la formola seguente :

$$(46) \iint \left[\nabla \left(a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + 2h \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) + \right. \right. \\ \left. + 2d \frac{\partial U}{\partial x} + 2e \frac{\partial U}{\partial y} + gU - g_0 \right) - U \left\{ a \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \right. \\ \left. + 2 \left(\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - d \right) \frac{\partial V}{\partial x} + 2 \left(\frac{\partial b}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} - e \right) \frac{\partial V}{\partial y} + \right. \\ \left. + \left(g + \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 b}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial d}{\partial x} - 2 \frac{\partial e}{\partial y} \right) V + P_h \right\} dx dy + \\ \left. + \iint g_0 \nabla dx dy = - \int \left[\left(a \frac{\partial x}{\partial p} + b \frac{\partial y}{\partial p} \right) \left(\nabla \frac{\partial U}{\partial x} - U \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \right. \\ \left. + \left(b \frac{\partial x}{\partial p} + c \frac{\partial y}{\partial p} \right) \left(\nabla \frac{\partial U}{\partial y} - U \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \left\{ \left(2d - \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{\partial b}{\partial y} \right) \frac{\partial x}{\partial p} + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(2e - \frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial y} \right) \frac{\partial y}{\partial p} \right\} UV + Q_h \right] ds ,$$

che vale qualunque siano U e V purchè regolari entro C ; e se in questa si fanno $a = b = c = d = e = g = g_0 = 0$ si trova l'altra, che vale essa pure qualunque siano U e V :

$$(47) \iint 2h \nabla \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) dx dy - \iint U P_h dx dy = - \int Q_h dx dy ,$$

mediante la quale sottraendo si fanno sparire dalla precedente i termini che contengono P_h e Q_h , e si giunge allora a un'altra formola, che del resto si sarebbe potuta ottenere anche dalla precedente considerandola prima nel caso di $h = 0$, e poi aggiungendo e togliendo sotto l'integrale doppio il termine $2h \nabla \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right)$.

E così evidentemente applicando questa formola al caso degli integrali U delle equazioni della forma (16), cioè:

$$(48) \quad a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + 2h \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) + \\ + 2d \frac{\partial U}{\partial x} + 2e \frac{\partial U}{\partial y} + gU = g_0 ,$$

e ponendo per semplicità di scrittura:

$$(49) \quad F(U) = a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + 2d \frac{\partial U}{\partial x} + 2e \frac{\partial U}{\partial y} + gU ,$$

$$(50) \quad G(V) = a \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + 2 \left(\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} - d \right) \frac{\partial V}{\partial x} + \\ + 2 \left(\frac{\partial b}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} - e \right) \frac{\partial V}{\partial y} + \left(\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 b}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - 2 \frac{\partial d}{\partial x} - 2 \frac{\partial e}{\partial y} + g_0 \right) V ,$$

con che la equazione stessa (48) viene a scriversi:

$$F(U) + 2h \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) = g_0,$$

e la equazione $G(V) = 0$ corrisponde precisamente a quella che dicesi *equazione aggiunta* della $F(U) = 0$, si può ora affermare che « se U è un integrale della equazione (48) che sia regolare in tutto un campo C (il contorno incluso) nel quale sono pure regolari i coefficienti della equazione « stessa che ora supporremo funzioni di x e y soltanto, avremo la formola « seguente:

$$(51) \quad \iint \{ UG(V) - g_0 V \} dx dy + \iint P_h dx dy = \\ = \int \left[\left(a \frac{\partial x}{\partial p} + b \frac{\partial y}{\partial p} \right) \left(V \frac{\partial U}{\partial x} - U \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \left(b \frac{\partial x}{\partial p} + c \frac{\partial y}{\partial p} \right) \left(V \frac{\partial U}{\partial y} - U \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \right. \\ \left. + \left\{ \left(2d - \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{\partial b}{\partial y} \right) \frac{\partial x}{\partial p} + \left(2e - \frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial y} \right) \frac{\partial y}{\partial p} \right\} UV + Q_h \right] ds,$$

« nella quale P_h e Q_h sono dati dalle (44) e (45), e avremo pure l'altra:

$$(52) \quad \iint \{ UG(V) - g_0 V \} dx dy + 2 \iint h V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) dx dy = \\ = \int \left[\left(a \frac{\partial x}{\partial p} + b \frac{\partial y}{\partial p} \right) \left(V \frac{\partial U}{\partial x} - U \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \left(b \frac{\partial x}{\partial p} + c \frac{\partial y}{\partial p} \right) \left(V \frac{\partial U}{\partial y} - U \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \right. \\ \left. + \left\{ \left(2d - \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{\partial b}{\partial y} \right) \frac{\partial x}{\partial p} + \left(2e - \frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial y} \right) \frac{\partial y}{\partial p} \right\} UV \right] ds,$$

« che si ottiene anche sommando la precedente (51) colla (47) »; e queste varranno qualunque sia la funzione V , purchè regolare anch'essa entro C , quando U sia, come abbiamo detto, un integrale della equazione (48) regolare esso pure entro C (il contorno incluso), e $G(V)$ sia definito dalla (50).

In queste formole poi a $\frac{\partial x}{\partial p}$ e $\frac{\partial y}{\partial p}$ nei secondi membri potremo sostituire $-\frac{\partial y}{\partial s}$ e $\frac{\partial x}{\partial s}$, per modo che la (52) ad es. potrà scriversi:

$$(53) \quad \iint \{ UG(V) - g_0 V \} dx dy + 2 \iint h V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) dx dy = \\ = \int \left[(-a dy + b dx) \left(V \frac{\partial U}{\partial x} - U \frac{\partial V}{\partial x} \right) + (-b dy + c dx) \left(V \frac{\partial U}{\partial y} - U \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \right. \\ \left. + \left\{ - \left(2d - \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{\partial b}{\partial y} \right) dy + \left(2e - \frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial y} \right) dx \right\} UV \right],$$

i differenziali dx e dy nel secondo membro essendo presi lungo il contorno s di C .

Queste formole comprendono quelle mediante le quali coi processi di Riemann si trovano in un campo C gli integrali regolari delle equazioni $\Delta^2 U = 0$, $\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + d \frac{\partial U}{\partial x} + e \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{1}{2} g U = 0$ pei quali sono date condizioni speciali al contorno del campo; e col particolarizzare i coefficienti $a, b, c \dots$ si applicano ai vari casi delle equazioni di tipo ellittico, iperbolico e parabolico, come a quelle nelle quali le derivate seconde delle funzioni vi figurano soltanto col termine $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \right)^2$, e anche alle equazioni del primo ordine.

Esse, in sostanza, nel caso di $h=0$, si trovano già, determinate con altri processi e specialmente in vista delle equazioni del tipo iperbolico, anche nel secondo volume della *Théorie générale des surfaces* di Darboux (pag. 74 e seg.); ma che io sappia non ne sono state fatte finora tutte quelle applicazioni che più meritano di essere segnalate. Farò queste applicazioni in un prossimo lavoro, ottenendo allora alcuni risultati, che a mio credere, hanno una particolare importanza.

Fisica. — *Dell'azione dell'ozonatore sui gas attivati dai raggi X.* Nota del Socio EMILIO VILLARI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Di alcuni invarianti relativi alle equazioni lineari alle derivate parziali del 2° ordine e del loro uso.* Nota del dott. PIETRO BURGATTI ⁽¹⁾, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Quando un'equazione lineare alle derivate parziali del 2° ordine è ridotta alla forma

$$(0) \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} + a \frac{\partial z}{\partial x} + b \frac{\partial z}{\partial y} + cz = 0,$$

si sa riconoscere, in una maniera molto semplice (Darboux, *Théorie des surfaces*, T. II, Cap. II), se la sua integrazione sia immediatamente ridu-

(1) Mentre questo lavoro stava in corso di stampa, è comparsa nei Comptes rendus del 30 Novembre una Nota del sig. Cotton sopra lo stesso soggetto. Egli ha trovato due invarianti che differiscono da quelli considerati in questa Nota, ma uno di essi coincide con un invariante da me già ottenuto in una Memoria: *Sulle equazioni lineari alle derivate parziali* ecc., pubblicata negli Annali di Matematica del 1895 (Serie 2^a — T. XXIII). Io però non dedussi le conseguenze che ha ora dedotte il sig. Cotton.

cibile alle quadrature. Ma se l'equazione proposta è della forma più generale

$$(1) A \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + 2B \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} + C \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} + D \frac{\partial z}{\partial x} + E \frac{\partial z}{\partial y} + Fz = 0, \quad (A \text{ o } C \neq 0)$$

il criterio noto non vale più, ed è necessario allora di cimentarsi colle difficoltà che presenta la riduzione alla forma (0) di Laplace, senza sapere a priori se tale riduzione condurrà ad una equazione immediatamente integrabile. Mi è sembrato perciò utile la ricerca d'un criterio facile e generale per riconoscere se un'equazione del tipo (1) sia riducibile ad una forma integrabile con un cambiamento di variabili.

1. Sia proposta l'equazione (1), ove si suppone almeno uno de' coefficienti A e C diverso da zero. Operando il cambiamento di variabili

$$\xi = \xi(x, y), \quad \eta = \eta(x, y),$$

si trova una nuova equazione lineare

$$(2) \quad A_1 \frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2} + 2B_1 \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} + C_1 \frac{\partial^2 z}{\partial \eta^2} + D_1 \frac{\partial z}{\partial \xi} + E_1 \frac{\partial z}{\partial \eta} + F_1 z = 0,$$

nella quale i coefficienti hanno le espressioni:

$$(3) \quad \begin{aligned} A_1 &= A \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 + 2B \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \xi}{\partial y} + C \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)^2, \\ B_1 &= A \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial x} + B \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) + C \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial \eta}{\partial y}, \\ C_1 &= A \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 + 2B \frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial y} + C \left(\frac{\partial \eta}{\partial y} \right)^2, \\ D_1 &= A \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + 2B \frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial y} + C \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} + D \frac{\partial \xi}{\partial x} + E \frac{\partial \xi}{\partial y}, \\ E_1 &= A \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + 2B \frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial y} + C \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} + D \frac{\partial \eta}{\partial x} + E \frac{\partial \eta}{\partial y}. \end{aligned}$$

Una espressione formata coi coefficienti dell'equazione data e colle loro derivate si dice un *invariante* quando, operato un cambiamento qualunque di variabili, la medesima espressione formata coi coefficienti della trasformata è uguale alla precedente a meno di un fattore dipendente dalla sola trasformazione. Si giunge alla determinazione di un invariante operando sulle (3) nella maniera qui appresso indicata.

Se diciamo λ_1 e λ_2 le due radici, che supporremo distinte, dell'equazione

$$A \lambda^2 - 2B \lambda + C = 0, \quad (A \neq 0)$$

le espressioni di A_1 , B_1 e C_1 si possono scrivere così:

$$\begin{aligned} A_1 &= A \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} + \lambda_1 \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} + \lambda_2 \frac{\partial \xi}{\partial y} \right), \\ 2B_1 &= A \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} + \lambda_1 \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} + \lambda_2 \frac{\partial \eta}{\partial y} \right) + A \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} + \lambda_2 \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} + \lambda_1 \frac{\partial \eta}{\partial y} \right), \\ C_1 &= A \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} + \lambda_1 \frac{\partial \eta}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} + \lambda_2 \frac{\partial \eta}{\partial y} \right), \end{aligned}$$

od anche

$$\begin{aligned} A_1 &= A \cdot U(\xi) V(\xi), \\ (4) \quad 2B_1 &= A \{ U(\xi) V(\eta) + U(\eta) V(\xi) \}, \\ C_1 &= A \cdot U(\eta) V(\eta), \end{aligned}$$

quando si ponga in generale

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda_1 \frac{\partial f}{\partial y} = U(f), \quad \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda_2 \frac{\partial f}{\partial y} = V(f).$$

Ora, supponendo ad es. $A_1 \neq 0$, dividiamo la seconda e la terza delle (4) per la prima; si trova

$$\frac{C_1}{A_1} = \frac{U(\eta)}{U(\xi)} \cdot \frac{V(\eta)}{V(\xi)}, \quad \frac{2B_1}{A_1} = \frac{V(\eta)}{V(\xi)} + \frac{U(\eta)}{U(\xi)};$$

quindi

$$(5) \quad \frac{U(\eta)}{U(\xi)} = \lambda'_1 \quad \text{e} \quad \frac{V(\eta)}{V(\xi)} = \lambda'_2$$

sono le radici dell'equazione

$$A_1 \lambda'^2 - 2B_1 \lambda' + C_1 = 0.$$

Ciò posto, consideriamo le espressioni di D_1 ed E_1 . È facile vedere che si possono scrivere così:

$$\begin{aligned} (6) \quad D_1 &= AV(U(\xi)) + D \frac{\partial \xi}{\partial x} + (E - AV(\lambda_1)) \frac{\partial \xi}{\partial y}, \\ E_1 &= AV(U(\eta)) + D \frac{\partial \eta}{\partial x} + (E - AV(\lambda_1)) \frac{\partial \eta}{\partial y}, \end{aligned}$$

dove in generale $V(U(f))$ indica l'operazione V applicata alla funzione $U(f)$. Ma per le (5)

$$(5') \quad U(\eta) = \lambda'_1 U(\xi),$$

quindi l'espressione di E_1 diventa

$$E_1 = A \lambda'_1 \cdot V(U(\xi)) + AV(\lambda'_1) \cdot U(\xi) + D \frac{\partial \eta}{\partial x} + (E - AV(\lambda_1)) \frac{\partial \eta}{\partial y}.$$

Eliminando allora $V(U(\xi))$ fra questa e la prima delle (6), si trova

$$D_1 \lambda'_1 - E_1 = -AV(\lambda'_1) U(\xi) + D \left(\lambda'_1 \frac{\partial \xi}{\partial x} - \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) + (E - AV(\lambda_1)) \left(\lambda'_1 \frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial y} \right).$$

Trasportiamo il termine negativo nel primo membro, e notiamo che dalla (5') sviluppata si trae

$$\lambda'_1 \frac{\partial \xi}{\partial x} - \frac{\partial \eta}{\partial x} = -\lambda_1 \left(\lambda'_1 \frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial y} \right);$$

in conseguenza di ciò l'equazione diventa

$$(7) \quad D_1 \lambda'_1 - E_1 + AV(\lambda'_1) U(\xi) = \left(\frac{\partial \eta}{\partial y} - \lambda'_1 \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) (D \lambda_1 - E + AV(\lambda_1)).$$

Ora dalle relazioni

$$\begin{aligned}\frac{\partial \lambda'_1}{\partial x} &= \frac{\partial \lambda'_1}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \lambda'_1}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x}, \\ \frac{\partial \lambda'_1}{\partial y} &= \frac{\partial \lambda'_1}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \lambda'_1}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial y},\end{aligned}$$

si deduce facilmente

$$V(\lambda'_1) = \frac{\partial \lambda'_1}{\partial \xi} V(\xi) + \frac{\partial \lambda'_1}{\partial \eta} V(\eta),$$

ossia, per la seconda delle (5),

$$V(\lambda'_1) = V(\xi) \left(\frac{\partial \lambda'_1}{\partial \xi} + \lambda'_2 \frac{\partial \lambda'_1}{\partial \eta} \right) = V(\xi) \cdot V_1(\lambda'_1),$$

indicando con V_1 l'operazione $\frac{\partial}{\partial \xi} + \lambda'_2 \frac{\partial}{\partial \eta}$. Si vede allora che il termine $AV(\lambda'_1) U(\xi)$ che comparisce nella (7) è uguale a $AU(\xi) V(\xi) V_1(\lambda'_1)$, cioè ad $A_1 V_1(\lambda'_1)$; onde la (7) stessa si può scrivere

$$D_1 \lambda'_1 - E_1 + A_1 V_1(\lambda'_1) = \left(\frac{\partial \eta}{\partial y} - \lambda'_1 \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) (D\lambda_1 - E + AV(\lambda_1)).$$

In modo analogo, introducendo nelle espressione di D_1 ed E_1 l'operazione $U(V(f))$ invece della $V(U(f))$, si trova questa seconda equazione:

$$D_1 \lambda'_2 - E_1 + A_1 U_1(\lambda'_2) = \left(\frac{\partial \eta}{\partial y} - \lambda'_2 \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) (D\lambda_2 - E + AU(\lambda_2)).$$

Notando poi che

$$\begin{aligned}\frac{\partial \eta}{\partial y} - \lambda'_1 \frac{\partial \xi}{\partial y} &= \frac{\partial \eta}{\partial y} - \frac{U(\eta)}{U(\xi)} \frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{A}{U(\xi)}, \\ \frac{\partial \eta}{\partial y} - \lambda'_2 \frac{\partial \xi}{\partial y} &= \frac{\partial \eta}{\partial y} - \frac{V(\eta)}{V(\xi)} \frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{A}{V(\xi)},\end{aligned}$$

ove A è il determinante funzionale di ξ ed η rispetto ad x ed y , le due equazioni precedenti si scrivono in modo sviluppato come segue:

$$\begin{aligned}(8) \quad D_1 \lambda'_1 - E_1 + A_1 \lambda'_1 \frac{\partial \log \lambda'_1}{\partial \xi} + C_1 \frac{\partial \log \lambda'_1}{\partial \eta} &= \\ &= \frac{A}{U(\xi)} \left(D\lambda_1 - E + A\lambda_1 \frac{\partial \log \lambda_1}{\partial x} + C \frac{\partial \log \lambda_1}{\partial y} \right) \\ D_1 \lambda'_2 - E_1 + A_1 \lambda'_2 \frac{\partial \log \lambda'_2}{\partial \xi} + C_1 \frac{\partial \log \lambda'_2}{\partial \eta} &= \\ &= \frac{A}{V(\xi)} \left(D\lambda_2 - E + A\lambda_2 \frac{\partial \log \lambda_2}{\partial x} + C \frac{\partial \log \lambda_2}{\partial y} \right).\end{aligned}$$

In conseguenza di queste formule, le espressioni

$$\begin{aligned}I_1 &= D\lambda_1 - E + A\lambda_1 \frac{\partial \log \lambda_1}{\partial x} + C \frac{\partial \log \lambda_1}{\partial y} \\ I_2 &= D\lambda_2 - E + A\lambda_2 \frac{\partial \log \lambda_2}{\partial x} + C \frac{\partial \log \lambda_2}{\partial y}\end{aligned}$$

si diranno rispettivamente 1° e 2° invariante parziale.

Un vero e proprio invariante si ha invece nell'espressione $A I_1 I_2$: infatti, moltiplicando membro a membro le (8) e notando che $U(\xi) V(\xi) = \frac{A_1}{A}$, si trova

$$(9) \quad A_1 I'_1 I'_2 = A^2 \cdot A I_1 I_2.$$

Intanto dalle (8) si deduce il teorema:

Se una equazione differenziale del tipo (1) ha gl'invarianti parziali diversi da zero, anche tutte le trasformate che si possono ottenere con cambiamento di variabili hanno gli stessi invarianti diversi da zero; se invece ha uno o due degli invarianti parziali uguali a zero, anche tutte le trasformate hanno uno o due invarianti parziali uguali a zero.

Notiamo che qui s'intende parlare di trasformate che conservano la forma generale (1).

2. Vediamo ora quale utilità presenta la considerazione di questi invarianti.

Indichiamo con $\Pi(z)$ il primo membro dell'equazione (1), ove si suppone $F=0$, onde giungere a risultati più notevoli. È facile vedere che l'equazione proposta si può scrivere nelle due maniere seguenti:

$$(10) \quad \Pi(z) = A \cdot V(U(z)) + DU(z) - I_1 \frac{\partial z}{\partial y} = 0$$

$$(10') \quad \Pi(z) = A \cdot U(V(z)) + DV(z) - I_2 \frac{\partial z}{\partial y} = 0.$$

Orbene, cominciamo a supporre che uno degli invarianti parziali sia nullo, ad es. $I_1=0$; l'equazione diventa

$$A \cdot V(U(z)) + DU(z) = 0.$$

Di qui risulta che, se α è una soluzione di $U(z)=0$, una funzione arbitraria di α è soluzione della proposta; quindi si può dire: *Un'equazione del tipo (1) ($F=0$) che ha uno degli invarianti parziali nullo, ammette per soluzione una funzione arbitraria di una soluzione di $U(z)=0$ o $V(z)=0$.* La sua completa integrazione poi si riduce all'integrazione successiva delle due equazioni del 1° ordine

$$AV(z') + Dz' = 0, \quad U(z) = z'.$$

Ma una maniera migliore per eseguirne l'integrazione si vedrà nel numero seguente.

Supponiamo adesso che ambedue gli invarianti parziali siano nulli, cioè $I_1=I_2=0$; allora l'equazione proposta si riduce alle due forme seguenti:

$$\begin{aligned} AV(U(z)) + DU(z) &= 0 \\ AU(V(z)) + DV(z) &= 0. \end{aligned}$$

Di qui risulta, che se α e β sono rispettivamente soluzioni dell'equazioni $U(z) = 0$ e $V(z) = 0$, $\varphi(\alpha)$ e $\psi(\beta)$, ove φ e ψ sono due funzioni arbitrarie, sono soluzioni dell'equazione proposta, e per conseguenza

$$z = \varphi(\alpha) + \psi(\beta)$$

è il suo integrale generale. Onde si conclude: *Se una equazione del tipo (1) ($F = 0$) ha ambedue gl'invarianti parziali nulli, essa ammette l'integrale generale $z = \varphi(\alpha) + \psi(\beta)$, essendo α e β rispettivamente soluzioni di $U(z) = 0$ e $V(z) = 0$; quindi la sua integrazione è ridotta a quella di equazione del 1° ordine.*

3. Per veder bene quando e come l'integrazione della (1) sia riducibile all'integrazione di equazioni del primo ordine, si può anche ragionare nella maniera seguente. Operiamo sulla (1), supposto sempre $F = 0$, un cambiamento di variabili definito dalle relazioni

$$\xi = \xi(x, y), \quad \eta = \eta(x, y);$$

si ottiene la nuova equazione (2) ($F_1 = 0$), ove i coefficienti hanno le espressioni (3). Ma essendo

$$D_1 = II(\xi) \quad \text{ed} \quad E_1 = II(\eta),$$

noi possiamo, per le cose già dette, porre questi coefficienti sotto la forma seguente:

$$D_1 = A \cdot V(U(\xi)) + DU(\xi) - I_1 \frac{\partial \xi}{\partial y},$$

$$E_1 = A \cdot U(V(\eta)) + DV(\eta) - I_2 \frac{\partial \eta}{\partial y}.$$

Orbene prendiamo ξ e η in guisa che sia

$$U(\xi) = 0, \quad V(\eta) = 0, \quad (\lambda_1 \neq \lambda_2);$$

allora

$$A_1 = 0, \quad 2B_1 = AV(\xi)U(\eta), \quad C_1 = 0$$

$$D_1 = -I_1 \frac{\partial \xi}{\partial y}, \quad E_1 = -I_2 \frac{\partial \eta}{\partial y},$$

e l'equazione trasformata diventa

$$AV(\xi)U(\eta) \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} - I_1 \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial z}{\partial \xi} - I_2 \frac{\partial \eta}{\partial y} \frac{\partial z}{\partial \eta} = 0.$$

Di qui risulta:

I. Se l'equazione proposta ha uno de' suoi invarianti parziali nullo, essa si riduce, col cambiamento di variabili adoperato, ad una delle forme

$$(11) \quad \begin{aligned} AV(\xi)U(\eta) \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} - I_2 \frac{\partial \eta}{\partial y} \frac{\partial z}{\partial \eta} &= 0 \\ AV(\xi)U(\eta) \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} - I_1 \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial z}{\partial \xi} &= 0, \end{aligned}$$

che sono immediatamente riducibili alle quadrature.

II. Se l'equazione proposta ha gl' invarianti parziali ambedue nulli, essa si riduce, col cambiamento di variabili adoperato, alla forma semplice

$$(12) \quad \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} = 0,$$

ed ammette quindi l'integrale generale $\varphi(\xi) + \psi(\eta)$, come abbiain visto nel numero precedente.

III. Le condizioni $I_1 = 0$ od $I_2 = 0$ e $I_1 = I_2 = 0$ sono rispettivamente necessarie e sufficienti affinchè l'equazione proposta sia riducibile alle forme (11) e (12).

4. Poniamo nell'equazione data (1) $z = kz'$; essa diventa

$$A \frac{\partial^2 z'}{\partial x^2} + 2B \frac{\partial^2 z'}{\partial x \partial y} + C \frac{\partial^2 z'}{\partial y^2} + D' \frac{\partial z'}{\partial x} + E' \frac{\partial z'}{\partial y} + F' z' = 0,$$

ove A, B e C sono gli stessi de' precedenti, mentre

$$D' = 2A \frac{\partial \log k}{\partial x} + 2B \frac{\partial \log k}{\partial y} + D,$$

$$E' = 2C \frac{\partial \log k}{\partial y} + 2B \frac{\partial \log k}{\partial x} + E.$$

Calcolando ora per questa nuova equazione gl' invarianti parziali, che diremo I_1' , I_2' , si trova facilmente

$$I_1' = 2(A \lambda_1 - B) \frac{\partial \log k}{\partial x} + 2(B \lambda_1 - C) \frac{\partial \log k}{\partial y} + I_1,$$

$$I_2' = 2(A \lambda_2 - B) \frac{\partial \log k}{\partial x} + 2(B \lambda_2 - C) \frac{\partial \log k}{\partial y} + I_2.$$

Se k è tale che I_1' ed I_2' risultino nulli, l'equazione trasformata ha gl'invarianti parziali nulli ed il coefficiente di z diverso da zero, quindi col cambiamento di variabili adoperato nel numero precedente si potrà ridurre alla forma

$$(13) \quad \frac{\partial^2 z}{\partial \xi \partial \eta} + \lambda z = 0.$$

Di qui risulta: *Un'equazione del tipo (1) ad invarianti parziali diversi da zero è riducibile alla forma (13) mediante una sostituzione seguita da un cambiamento di variabili nel solo caso che l'equazioni $I_1' = 0$ ed $I_2' = 0$ abbiano una soluzione k comune.*

Aggiungiamo per ultimo l'osservazione seguente. È sempre possibile mediante una sostituzione $z = kz'$, rendere l'equazione proposta ad invarianti parziali uguali. Basta infatti prendere per k una soluzione dell'equazione $I_1' - I_2' = 0$.

Matematica. — *Sull'area delle superficie curve.* Nota di GIAN ANTONIO MAGGI, presentata dal Socio DINI.

Sono ben note le obiezioni mosse da *Schwarz* all'antica definizione di area d'una superficie curva ⁽¹⁾, in seguito alle quali *Hermite* enunciò quella ch'è ora, dai migliori trattati, generalmente adottata ⁽²⁾. Con questa è abbandonata ogni considerazione di superficie poliedrica iscritta nella superficie; mentre ragioni d'armonia colla definizione della lunghezza d'un arco di linea, come anche di quella dell'area d'una figura piana, e del volume di un solido, possono lasciar desiderare che vi si ritorni: salvo l'aggiunta di quelle condizioni restrittive, concernenti l'iscrizione, di cui *Schwarz* rileva la necessità. Tanto più se si potrà far a meno d'invocare ogni elemento estraneo alla superficie: qual'è il piano di proiezione, che introduce la nuova definizione, e bisogna poi dimostrare come, mutandolo, l'area resta sempre la stessa.

Una definizione che risponde a tale concetto è questa: « Area d'una superficie curva, dotata in ogni punto di normale, variabile, da punto a punto, con continuità, è il limite dell'area d'una superficie poliedrica iscritta, collo svanire del raggio d'un cerchio capace di contenere le singole faccie, sotto la condizione che, insieme con questo raggio, svanisca uniformemente l'angolo formato dalla perpendicolare al piano d'ogni faccia colla normale alla superficie in un punto qualsivoglia del segmento sotteso ».

Questa definizione richiede però la dimostrazione preliminare che in una superficie, quale l'abbiamo supposta, è sempre possibile iscrivere una successione infinita di superficie poliedriche, corrispondenti a due successioni correlative di angoli e di cerchi, ambedue infinitamente decrescenti: in tal modo che, purchè le faccie di una superficie poliedrica capiscano in un cerchio, l'angolo formato dalla perpendicolare al piano delle singole faccie colla normale alla superficie in un punto qualsivoglia del segmento sotteso riesca minore dell'angolo relativo.

Dimostrato questo, si vede subito che l'area delle superficie poliedriche iscritte in discorso, collo svanire del raggio di un cerchio capace di com-

⁽¹⁾ *Hermite, Cours à la Faculté des Sciences*, 2^a ediz., Paris, 1883. — *Schwarz, Gesammelte Abhandlungen*, Berlin, 1891. (*Sur une définition erronée de l'aire d'une surface courbe*, pag. 309 e 369).

⁽²⁾ *Hermite, Cours à la Faculté des Sciences*, 3^a ediz., Paris, 1887. — E. Picard, *Traité d'Analyse*, Paris, 1891. — F. d'Arcais, *Corso di calcolo infinitesimale*, Padova, 1891-94. — E. Pascal, *Lezioni di calcolo infinitesimale*. Milano, 1895. — Citerò anche, per chi abbia famigliare il Calcolo Geometrico, la definizione del prof. G. Peano, — *Lezioni di Analisi infinitesimale*, Torino, 1893 — che, partendo da un principio diverso, ritrova nei concetti di tale calcolo l'analoga con quella di lunghezza d'un arco.

prendere le singole faccie, ha un limite, puramente dipendente dalla superficie curva considerata. Il quale, per ogni pezzo abbastanza ristretto perchè ogni punto di un certo piano, compreso dalla proiezione del contorno sul piano medesimo, o appartenente ad essa, sia proiezione d'un sol punto, e l'angolo formato dalla normale in un punto qualunque colla perpendicolare al piano non raggiunga un retto, risulta

$$\int_{\sigma} \frac{d\sigma}{\cos \lambda};$$

dove λ rappresenta la grandezza di quell'angolo, pel punto generico, σ quella dell'area della proiezione, e l'integrale s'intende esteso alla proiezione medesima (¹).

Tale dimostrazione emerge dalla ricerca seguente, che conduce a stabilire un'assai semplice condizione generale, sufficiente perchè, collo svanire del raggio d'un cerchio capace di contenere le singole faccie d'una superficie poliedrica iscritta in una superficie curva, svanisca uniformemente l'angolo formato dalla perpendicolare al loro piano colla normale alla superficie in un punto qualunque del segmento sotteso; ch'è appunto quanto dire perchè una successione di superficie poliedriche iscritte riesca della specie suddetta. Per modo che, soddisfatta quella condizione, il limite dell'area della superficie iscritta esisterà, e sarà ciò che, per definizione, chiamiamo area della superficie curva; ed altrimenti potrà darsi che l'area delle superficie iscritte non abbia limite determinato, o l'abbia infinito, conformemente agli esempi addotti da *Schwarz*.

Sia la superficie analiticamente rappresentata dalle equazioni

$$(1) \quad x = x(u, v), \quad y = y(u, v), \quad z = z(u, v),$$

e i vertici della faccia generica d'una superficie poliedrica iscritta (che potremo sempre supporre a faccie triangolari) abbiano per coordinate (intendiamo coordinate cartesiane ortogonali)

$x_0, y_0, z_0, \quad x_0 + A_1 x, y_0 + A_1 y, z_0 + A_1 z, \quad x_0 + A_2 x, y_0 + A_2 y, z_0 + A_2 z,$
rispettivamente corrispondenti ai valori dei parametri

$$u_0, v_0, \quad u_0 + A_1 u, v_0 + A_1 v, \quad u_0 + A_2 u, v_0 + A_2 v.$$

(¹) Basta osservare che si ha identicamente:

$$\sum \frac{d\sigma}{\cos \lambda'} = \sum \frac{d\sigma}{\cos \bar{\lambda}} + \sum \left(\frac{1}{\cos \lambda'} - \frac{1}{\cos \bar{\lambda}} \right) d\sigma;$$

e, inteso che $d\sigma$ indichi la grandezza dell'area della proiezione della faccia generica, λ' e $\bar{\lambda}$ rappresentino gli angoli che, colla perpendicolare al piano di proiezione, formano la perpendicolare al piano della faccia e la normale alla superficie in un punto qualunque del segmento sotteso, e le sommatorie abbraccino tutte le faccie, la seconda del secondo membro, collo svanire del raggio di un cerchio capace di contenere le singole faccie, o le loro proiezioni, per la supposta successione di superficie, tende a zero, mentre la prima tende al suddetto integrale, e quella del primo membro all'area, come fu definita.

Indicati con A^2, A, M, N il quadrato e i minori della matrice

$$\begin{vmatrix} A_1x & A_1y & A_1z \\ A_2x & A_2y & A_2z \end{vmatrix},$$

sarà $\frac{1}{2}A$ la misura dell'area della faccia in discorso, e i coseni di direzione, α, β, γ , della perpendicolare al suo piano, volta nel debito senso, saranno dati da

$$(2) \quad \alpha = \frac{A}{A}, \quad \beta = \frac{M}{A}, \quad \gamma = \frac{N}{A}.$$

Ora, in virtù dell'ipotesi dell'esistenza della normale, variabile con continuità, si ha

$$(3) \quad \left. \begin{aligned} A_i x &= \left(\frac{dx}{du} \right)_0 A_i u + \left(\frac{dx}{dv} \right)_0 A_i v + \xi_i \\ \lim_{R_i \rightarrow 0} \frac{\xi_i}{R_i} &= 0, \quad R_i = \sqrt{\mu A_i u^2 + \nu A_i v^2} \end{aligned} \right\} (i = 1, 2)$$

dove l'indice 0 indica il valore corrispondente al vertice (x_0, y_0, z_0) , e μ, ν sono fattori fissi, introdotti per stabilire, se occorre, l'omogeneità rispetto alle unità di misura relative ai due parametri u, v ; e le formole analoghe per $A_i y, A_i z$.

Indichiamo con A^2, L, M, N il quadrato e i minori della matrice

$$\begin{vmatrix} \frac{dx}{du} & \frac{dy}{du} & \frac{dz}{du} \\ \frac{dx}{dv} & \frac{dy}{dv} & \frac{dz}{dv} \end{vmatrix};$$

per modo che i coseni di direzione, a, b, c , della normale alla superficie nel punto generico, volta nel debito senso, saranno dati da

$$a = \frac{L}{A}, \quad b = \frac{M}{A}, \quad c = \frac{N}{A}.$$

Come pure, per brevità di scrittura, poniamo

$$A = \begin{vmatrix} A_1u & A_1v \\ A_2u & A_2v \end{vmatrix}.$$

Per (3) troviamo subito

$$A = L_0 A + \delta A, \quad M = M_0 A + \delta M, \quad N = N_0 A + \delta N,$$

dove, indicando con δ una qualunque delle $\delta A, \delta M, \delta N$, si ha

$$(4) \quad \lim_{R \rightarrow 0} \frac{\delta}{R^2} = 0, \quad R = \sqrt{\mu (A_1 u^2 + A_2 u^2) + \nu (A_1 v^2 + A_2 v^2)}.$$

Quindi

$$(5) \quad A^2 = A_0^2 A^2 \left\{ 1 + 2 \frac{L_0 \delta A + M_0 \delta M + N_0 \delta N}{A_0^2 A} + \frac{\delta A^2 + \delta M^2 + \delta N^2}{A_0^2 A^2} \right\}.$$

In conseguenza di che, se supponiamo che, almeno per R minore di un certo termine, si mantenga

$$(6) \quad \frac{A}{R^2} > K,$$

indicando con K un numero positivo assegnabile, fisso, si avrà anche

$$A = A_0 A + \delta A,$$

dove A_0 è supposto positivo, come pure A (ciò che torna scegliere opportunamente fra i due vertici a cui si fanno corrispondere i numeri 1 e 2), e δA , posto per δ , soddisfa a (4).

Ma, in virtù di queste relazioni, si ha, per (2),

$$\alpha = \frac{L_0 + \frac{\delta A}{A}}{A_0 + \frac{\delta A}{A}}, \quad \beta = \frac{M_0 + \frac{\delta M}{A}}{A_0 + \frac{\delta A}{A}}, \quad \gamma = \frac{N_0 + \frac{\delta N}{A}}{A_0 + \frac{\delta A}{A}}.$$

E di qui scaturisce, nella premessa ipotesi che si verifichi (6),

$$\lim_{R=0} \alpha = \alpha_0, \quad \lim_{R=0} \beta = \beta_0, \quad \lim_{R=0} \gamma = \gamma_0;$$

cioè collo svanire del raggio d'un cerchio capace di contenere la faccia considerata, restando fisso un vertice, la perpendicolare al suo piano avrà per limite la normale alla superficie in quel vertice.

Rileviamo che ciò si può affermare subordinatamente alla condizione (6): la quale si può esprimere col dire che, chiamato uno degli incrementi arbitrari A, u, A, v evanescente di 1° ordine, e intesi gli altri dello stesso, o d'ordine superiore, sia A evanescente di 2° ordine (1).

Il vertice suddetto, rappresentato fin qui con (x_0, y_0, z_0) , è un punto qualunque della superficie. Si vede, risalendo la successione delle formole considerate, che uno stesso cerchio servirà, comunque si scelga quel punto, se a K si assegnerà un valore fisso, e ξ_i e le analoghe, collo svanire di R_i , svaniranno uniformemente. Ciò che avrà luogo nell'ipotesi che $x(u, v), y(u, v), z(u, v)$ ammettano derivate seconde finite e continue: e quindi, a maggior ragione, se la superficie possiede in ogni punto curvatura finita, variabile con continuità.

Finalmente, poichè la normale è supposta variabile con continuità da punto a punto, l'angolo formato dalle normali a due punti d'un segmento

(1) Espressione, che intendiamo puramente equivalente alla condizione (6).

svanisce uniformemente (e quindi svaniscono uniformemente le differenze dei coseni di direzione omologhi), collo svanire del raggio d'un cerchio capace di contenere le faccie che tagliano i singoli segmenti. Donde si conclude, senz'altro, che, nelle suddette ipotesi, collo svanire del raggio d'un cerchio capace di contenere le singole faccie, svanirà uniformemente l'angolo formato dalla perpendicolare al loro piano colla normale alla superficie in un punto qualsivoglia del segmento sotteso.

Facciamo un'applicazione di questi risultati all'esempio di *Schwarz* ⁽¹⁾. Le equazioni (1) sono, in questo caso,

$$(7) \quad \begin{aligned} x &= r \cos u, & y &= r \sin u, & z &= v, \\ 0 &\leq u \leq 2\pi, & 0 &\leq v \leq h, \end{aligned}$$

E i vertici delle faccie della superficie iscritta sono dati da

$$\begin{aligned} u &= \frac{2p\pi}{m} & v &= \frac{2qh}{n} & p &= 0, 1, 2, \dots, m-1 & q &= 0, 1, 2, \dots, n \\ u &= \frac{(2p+1)\pi}{m} & v &= \frac{(2q+1)h}{n} & p &= 0, 1, 2, \dots, m-1 & q &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \end{aligned}$$

Quindi, per una faccia:

$$\begin{aligned} u_0 &= \frac{(2p+1)\pi}{m}, & v_0 &= \frac{(2q+1)h}{n}; & u_1 &= \frac{2p\pi}{m}, & v_1 &= \frac{2qh}{n}; \\ u_2 &= \frac{2(p+1)\pi}{m}, & v_2 &= \frac{2qh}{n}; \end{aligned}$$

oppure

$$\begin{aligned} u_0 &= \frac{2p\pi}{m}, & v_0 &= \frac{2qh}{n}; & u_1 &= \frac{(2p-1)\pi}{m}, & v_1 &= \frac{(2q-1)h}{n}; \\ u_2 &= \frac{(2p+1)\pi}{m}, & v_2 &= \frac{(2q-1)h}{n}; \end{aligned}$$

per modo che, in in ogni caso,

$$\Delta_1 u = -\frac{\pi}{m}, \quad \Delta_1 v = -\frac{h}{n}, \quad \Delta_2 u = \frac{\pi}{m}, \quad \Delta_2 v = -\frac{h}{n}, \quad \Delta = \frac{2\pi h}{mn}.$$

E di qui si conchiude, per quanto precede, che l'area della superficie poliedrica iscritta secondo la legge in discorso avrà per limite quella che, per definizione, compete alla superficie (cilindrica circolare) rappresentata dalle (7), se m ed n cresceranno infinitamente, mantenendosi dello stesso ordine: il che vuol dire semplicemente che il rapporto $\frac{m}{n}$ si manterrà compreso fra due numeri positivi assegnabili.

Che se si vogliono indagare i risultati di ipotesi diverse da questa, basta applicare la (5), la quale diventa

$$A^2 = \frac{4\pi^2 h^2 r^2}{m^2 n^2} \left(1 + h \frac{n^2}{m^4} + \varepsilon\right),$$

⁽¹⁾ V. la citata 2^a ediz. del *Cours* di Hermite.

dove k è inferiore ad un termine assegnabile, ed ε svanisce col crescere infinitamente di m, n , con qualsiasi legge.

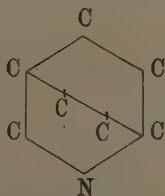
Di qui le faccie essendo in numero di $2mn$, e tutte eguali, si ha per area della superficie iscritta

$$2\pi hr \sqrt{1 + k \frac{n^2}{m^4} + \varepsilon}.$$

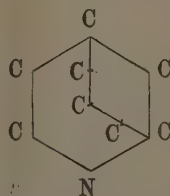
E, posto $n = \varrho m^\sigma$, se ne ricava subito che il limite, col crescere infinitamente di m , sarà $2\pi hr$, se $\sigma = 1$, dipendente da ϱ , se $\sigma = 2$, infinito, se $\sigma > 2$; che sono le ricordate conclusioni di *Schwarz*.

Chimica. — *Esperienze dirette a determinare la costituzione della tropanina e della granatanina per via crioscopica* ⁽¹⁾. Nota di FELICE GARELLI, presentata a nome del Socio G. CIAMICIAN.

In una serie di lavori pubblicati in questi due ultimi anni, Ciamician e Silber ⁽²⁾ hanno posto in rilievo la grande analogia che esiste fra gli alcaloidi del melagrano e quelli della serie tropinica: onde furono indotti ad ammettere vi sia fra essi anche somiglianza di struttura. I due schemi fondamentali che, secondo Merling, Ciamician e Silber, dovrebbero esistere in tutti i numerosi composti delle due serie, sarebbero i seguenti:



Schema delle basi tropiniche



Schema delle basi granataniche

Il prof. Ciamician mi ha incaricato di esaminare se, col mezzo di ben dirette determinazioni crioscopiche, si poteva trovare qualche fatto nuovo che portasse un contributo alla soluzione del problema ch'egli si è proposto.

Una simile ricerca non mi parve prematura, giacchè ormai con gran numero di esempi ho provato che l'analogia di costituzione fra un solvente e un corpo sciolto è uno dei primi fattori nell'indurre fra essi formazione di

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna, dicembre, 1896.

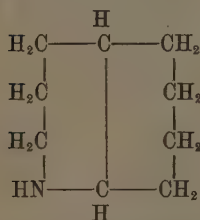
⁽²⁾ Gazz. Chim. ital., vol. XXII, II, pag. 514; vol. XXIV, I, pag. 116, e II, pag. 350; vol. XXVI, II, pag. 141 e 160.

soluzione solida: dal che consegue quella caratteristica anomalia di comportamento crioscopico che trova la sua spiegazione nella teoria di van't Hoff.

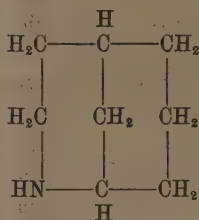
Anzi, come il prof. Paternò ⁽¹⁾ fin dal 1889 aveva saputo trar profitto dello speciale comportamento crioscopico degli acidi per dimostrare che l'acido deidroacetico non contiene carbossile, così io da più di tre anni ⁽²⁾ ho proposto di contribuire alla ricerca della costituzione dei corpi organici mercè lo studio di quelle altre anomalie, indipendenti dalla funzione chimica, dovute alla cristallizzazione del corpo sciolto col solvente. E fin d'allora in fatti, nel comportamento crioscopico normale della nicotina e della metanicotina in difenile ho trovato un nuovo argomento per dimostrare che questi alcaloidi non possono essere dipiridili idrogenati.

Ora volendosi assoggettare ad uno studio analogo le basi tropiniche e granataniche, si scorge subito che la tropanina e la granatanina, basi completamente idrogenate e senza catene laterali, sono i due composti che debbono essere scelti come punto di partenza.

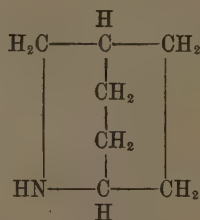
Essi d'altra parte assomigliano moltissimo, per vari rispetti, alla decaidrochinolina di Bamberger e Langfeld ⁽³⁾; e le relazioni che passano fra i tre composti si scorgono meglio scrivendone le formole nel modo proposto da Ciamician e Silber



Decaidrochinolina o chinolanina



Granatanina



Tropanina

il quale è solo in apparenza diverso da quello comunemente usato.

Dai fatti fin qui scoperti si è indotti a ritenere, con quasi certezza, che la soluzione naftalica della decaidrochinolina dovrà congelare anormalmente. Ed infatti io ho trovato che i composti ciclici, completamente o parzialmente idrogenati, crioscopicamente mantengono le anomalie osservate in quei composti, pure ciclici, dai quali derivano per idrogenazione.

La pirrolina in soluzione benzolica è anormale quasi quanto il pirrolo, la piperidina lo è di più che non la piridina, il tetraidrocarbazolo sciolto in fenantrene ha comportamento analogo al carbazolo ⁽⁴⁾. Ora siccome la chi-

⁽¹⁾ Gazz. chimica, vol. XIX, pag. 674.

⁽²⁾ " " " XXIII, pag. 365.

⁽³⁾ Berichte, vol. XXIII pag. 1145.

⁽⁴⁾ Gazz. chimica ital., vol. XXIII, II, pag. 354.

nolina, l'isochinolina, la tetraidrochinolina, presentano tutte, sciolte in naftalina, la tipica anomalia, così tutto fa credere che anche la decaidrochinolina seguirà una legge che, per quanto empirica, è ormai confortata da discreto numero di esperienze.

Ciò ammesso, era senza dubbio interessante studiare il comportamento crioscopico in naftalina delle altre due basi così simili alla decaidrochinolina anche nella costituzione, giacchè risultano tutte (supponendo vere le formole proposte da Merling, Ciamician e Silber) dalla coniugazione di due anelli esatomici fatta rispettivamente in posizione *orto*, *meta* e *para*.

È evidente, che dai risultati di tali esperienze, qualunque essi fossero, si potevano trarre argomenti in pro ed in contro delle vedute testè enunciate.

Perciò misi ogni cura per purificare la tropanina e la granatonina, ch'io ottenni seguendo esattamente il metodo di preparazione dato da Ciamician e Silber.

Le due basi libere sono alterabilissime, assorbono con straordinaria avidità l'acido carbonico e l'acqua, onde l'esecuzione delle misure crioscopiche presentava non poche difficoltà. Dopo molti tentativi ho trovato conveniente di operare così:

Dai carbamati delle due basi, ripetutamente purificati, mettevo in libertà gli alcaloidi e li estraevo con etere. Le soluzioni eterree, seccate su potassa fusa, concentrate a piccolo volume, erano introdotte in palloncino a distillazione frazionata e distillate in presenza di potassa ed in corrente di idrogeno puro e secco.

Raccoglievo così, in apposito tubetto, la porzione di base che bolliva alla temperatura data dagli autori, e con tale porzione, mantenuta fusa nello stesso tubetto, scaldandola in bagno di glicerina e sempre in atmosfera di idrogeno, riempivo rapidamente un certo numero di bolle tarate identiche a quelle che servono per l'analisi elementare dei liquidi. Queste bolle, chiuse subito alla lampada e ripesate, venivano, a tempo opportuno, introdotte nell'apparecchio crioscopico ed ivi frantumate con l'agitatore. Noterò ancora che per evitare che nel tubo capillare delle bolle rimanesse sostanza, avevo scelto queste con tubo a diametro interno relativamente grande e di più, prima di introdurle nell'apparecchio, avevo cura di tagliare con lima la parte superiore di questo tubicino, là dove non vi era sostanza.

L'apparecchio crioscopico era il solito da me adoperato per le esperienze in naftalina, costituito cioè da un tubo largo e robusto senza appendice laterale. Le determinazioni furono eseguite con la massima rapidità ed in corrente di idrogeno. Poscia ho sperimentato il comportamento crioscopico della granatanina in benzolo e della tropanina in difenile, servendomi di bolle che erano state riempite insieme alle prime e nelle identiche condizioni.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Granatanina, $C_8H_{15}N = 125$

Solvente: *Naftalina*, depressione molecolare = 70.

concentrazione	abbassamento	peso molecolare
0,4413	0°,20	154,4
1,0713	0°,51	147,0
2,0047	0°,985	143,0
3,9192	1°,95	140,7

Solvente: *Benzolo*, depressione molecolare = 50

0,7939	0°,315	124,4
1,8450	0°,72	128,1

Tropanina, $C_7H_{13}N = 111$

Solvente: *Naftalina*, depressione molecolare = 70

concentrazione	abbassamento	peso molecolare
0,3854	0°,20	134,9
0,559	0°,31	126,2 (1)
1,3355	0°,75	124,6
2,4674	1°,41	122,5
4,4674	2°,55	122,6

Solvente: *Difenile*, depressione molecolare = 80

0,7272	0°,525	110,8
1,7088	1°,175	116,3
3,7388	2°,505	119,4

L'anomalia della granatanina in naftalina è, come si vede, ben palese: si ha per questa soluzione l'ormai caratteristico diminuire dei pesi molecolari col crescere delle concentrazioni: fatto questo che costituisce una nuova prova dell'anomalia del congelamento e che dimostra che la causa di essa va ricercata solo nella cristallizzazione di sostanza sciolta col solvente.

Invece, in soluzione benzolica, si ottengono numeri normali che crescono con l'aumentare della concentrazione. Ciò fa risaltare viemmeglio l'anomalia della soluzione naftalica, e prova d'altra parte che operando nel modo da me seguito si ottiene realmente la granatanina pura ed esente di acido carbonico e di umidità.

Parimenti anche la tropanina in soluzione naftalica è anormale, e l'anomalia si esplica nel solito modo, benchè in grado minore. Ma pure essa risulta provata all'evidenza, quando si confrontino i numeri trovati in naftalina con quelli ottenuti in difenile.

(1) Questa determinazione, fu la prima che venne eseguita e con base forse non perfettamente pura.

Io, anzi, dò una speciale importanza alle determinazioni fatte in questo solvente che fu scelto ad arte, perchè ha punto di fusione poco diverso da quello della naftalina e perchè esso pure sublima.

Le condizioni delle esperienze vengono così ad essere quasi identiche ed esse si possono confrontare con maggior sicurezza.

Tale prova di confronto impedisce per esempio di attribuire l'anomalia della tropanina alla volatilità della base facilitata dal passaggio della corrente di idrogeno: se ciò fosse, il fenomeno si sarebbe ripetuto anche in soluzione di difenile.

Avrei voluto sperimentare in questo solvente anche la granatanina, ma il materiale mi fece difetto: per la stessa ragione non ho potuto sperimentare con altri solventi, nè eseguire lunghe serie di determinazioni, fino a concentrazioni elevate. Queste, del resto, non avrebbero avuto per me nessun interesse e d'altra parte sarebbero state poco attendibili, giacchè dopo quattro o cinque determinazioni le basi si alterano e le soluzioni si colorano lentamente.

Mi duole pure non aver potuto sperimentare con la decaidrochinolina, ch'io non ho potuto procurarmi. Questa base sarà molto probabilmente ancora più anormale delle altre due; giacchè dalla decaidrochinolina alla tropanina l'analogia di costituzione con la naftalina decresce gradatamente.

Con le esperienze descritte in questa Nota credo di aver provato, in modo non dubbio, che la granatanina e la tropanina in naftalina congelano anormalmente per effetto di separazione di soluzione solida.

Questo interessante comportamento mi sembra costituire una nuova, significativa prova dell'esattezza delle formole genialmente proposte dal Merling per le basi tropiniche e felicemente estese da Ciamician e Silber a quelle granataniche: e mi sembra inoltre che il concetto ch'io ho espresso in un precedente lavoro, già citato, abbia avuto per la prima volta un'applicazione positiva.

MEMORIE

DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

J. MOROSOW. *Postulat d'Euclide comme une propriété d'espace à trois dimensions.* Presentata dal Segretario BLASERNA.

P. B.

INDICE DEL VOLUME V, SERIE 5ª. — RENDICONTI

1896 — 2° SEMESTRE.

INDICE PER AUTORI

A

- ABELLI. « Una polmonite sviluppatasi e guarita sulla vetta del Monte Rosa (altezza 4560 metri) ». 18.
- ALVISI. « Sul metalluminato di trietilsolfina ». 407.
- V. *Paterno*.
- AMPOLA e GARINO. « Sulla denitrificazione ». 191; 346; 373.
- ID. e RIMATORI. « L'ossalato di metile in crioscopia ». 404.
- ANDREOCCHI. « Sopra un prodotto di addizione della santonina coll'acido nitrico. — Azione dell'acido nitrico nella desmotroposantonina ». 149; 309.
- « Sul solfuro d'azoto ». 149; 254.
- ID. e CASTORO. « Sull' idrogenazione dei pirrodiazoli (2. 4) ». 149; 343.

B

- BELTRAMI. Presenta una pubblicazione del prof. *Loria* e ne parla. 417.
- BERTOLIO. « Sulla composizione chimica delle Comenditi ». 74; 150.
- BEYRICH. Annuncio della sua morte. 79; 362.
- BLASERNA (Segretario). Dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli atti. 363; 418.

BLASERNA (Segretario). Presenta le pubblicazioni inviate dai Soci: *Lorenzoni*, *Schiaparelli*, *Abetti*, *Ricco*, *Auwers*, *Boussinesq*, *Gegenbaur*, *Kölliker*. 363; *Capellini*, *Nasini*, *Righi*. 417; dal prof. *Favaro*. 417.

- Presenta il vol. VI delle *Opere* di Galileo Galilei, e gli ultimi fascicoli del « Trattato di Ottica fisiologica » del defunto Socio straniero *Helmholtz*. 417.
- Comunica una lettera di ringraziamento del Socio straniero lord *Kelvin*. 363.
- Presenta una Memoria del sig. *Morossow* perchè sia sottoposta all'esame di una Commissione. 449.

BOERIS. — V. *Ciamician*.

BOLTZMANN. È eletto Socio straniero. 79. — Ringrazia. 362.

BÖSE e DE LORENZO. « Per la geologia della Calabria settentrionale ». 79; 114.

BRIOSCHI. « Sulle equazioni modulari ». 333.

BRIOSI. È eletto Socio nazionale. 79. — Ringrazia. 362.

BUCCA e ODDO. « Contribuzione allo studio micrografico di alcuni cementi italiani ». 351.

BURGATTI. « Di alcuni invarianti relativi alle equazioni lineari alle derivate parziali del 2° ordine e del loro uso ». 395; 433.

C

- CANCANI. « Valori del potenziale elettrico dell'atmosfera a Roma » n. 10.
- CANNIZZARO. Presenta alcune pubblicazioni del prof. *Caruso*. 418.
- CAPELLINI. « Cenno necrologico del Socio straniero *J. Prestwich* » n. 414.
- CATTANEO. « Dell'influenza del solvente sulla velocità degli ioni » n. 207.
- CERRUTI. Presenta una pubblicazione del *Corrisp. Cesàro*. 380.
- CIAMICIAN e PICCININI. « Intorno alla costituzione delle basi che si formano dagli indoli per azione dei joduri alcoolici » n. 50.
- ID. e BOERIS. « Azione dei joduri alcoolici sugli indoli, e comportamento delle basi risultanti » n. 155.
- CORNU. È eletto Socio straniero. 79. — Ringrazia. 362.
- CREMONA. Presenta una pubblicazione del Socio straniero *Sophus Lie* e ne parla. 363.

D

- DALL'OPPIO. « Apparato completo per la Microfotografia » n. 107; 179.
- DE LORENZO. — V. *Böse*.
- DEL RE. « Sulla successiva proiezione di una varietà quadratica su sè stessa » n. 343; 365.
- DINI. « Sulle equazioni a derivate parziali del 2° ordine » n. 381; 422.
- DUTTO. « Alcune ricerche calorimetriche su una marmotta » n. 117; 270. V. *Luciani*.

F

- FANTAPPIÈ. « La Danburite ed altri minerali: in alcuni pezzi notevoli di rocce antiche, tra i - blocchi erratici - della regione Cimina » n. 74; 108.
- FOLGHERAITER. « Variazione secolare dell'inclinazione magnetica » n. 66.
- « Determinazione sperimentale della direzione di un campo magnetico uni-

forme dalla orientazione del magnetismo da esso indotto » n. 127.

- FOLGHERAITER « Risultati delle misure fatte per la determinazione sperimentale della direzione di un campo magnetico uniforme dall'orientazione del magnetismo da esso indotto » n. 171; 199; 242.
- « Ricerche sull'inclinazione magnetica all'epoca etrusca » n. 293.
- FRANCESCONI. « Sulla costituzione dei derivati per ossidazione dell'acido santonico » n. 107; 214.

G

- GARBASSO. « Sopra un punto della teoria dei raggi catodici » n. 214; 250.
- GARELLI. « Nuove osservazioni sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente » n. 74; 138.
- « Esperienze dirette a determinare la costituzione della tropanina e della granatinina, per via crioscopica » n. 445.
- GARINO. — V. *Ampola*.
- GRABLOVITZ. « Diagramma del terremoto giapponese del 15 giugno 1896 » n. 32.
- GRASSI e CALANDRUCCIO. « Ulteriori studi sullo sviluppo dell'Anguilla e sul Grongo » n. 241.
- GRIMALDI e PLATANIA. « Sulla polarizzazione e depolarizzazione delle lamine metalliche sottilissime » n. 74; 100.
- GUGLIELMO. « Descrizione di alcuni semplici apparecchi per la determinazione del peso molecolare dei corpi in soluzione diluita » n. 343; 395.
- GYLDÉN. È eletto Socio straniero. 79. — Ringrazia. 362.
- Annuncio della sua morte. 413.

K

- KANITZ. Annuncio della sua morte. 117; 362.
- KEKULÉ. Annuncio della sua morte. 117; 362.
- KRONECKER e LUSCHER. « Innervazione dell'esofago » n. 360.

KUTHY. « Azione dell'aria rarefatta sulla virulenza del diplococco della polmonite ». 26.

— « Modificazioni che subisce il sangue nelle regioni elevate per effetto della diminuita pressione barometrica ». 117; 191.

L

LEVI-CIVITA. « Sul moto di un corpo rigido intorno ad un punto fisso ». 3; 66; 122.

— « Sul moto dei sistemi con tre gradi di libertà ». 66; 164.

LO MONACO. — V. *Luciani*.

LOVISATO. « Notizie sopra la ittiofauna sarda ». 75.

LUCIANI, DUTTO e LO MONACO. « Alcune ricerche comparative sulle principali acque clorate di Montecatini ». 81.

LUSCHER. — V. *Kronecker*.

M

MAGGI. « Sull'area delle superficie curve ». 440.

MANUELLI. — V. *Oddo*.

MARANGONI. « Sul potere penetrante dei raggi X nei metalli alcalini ». 403.

MAROLLI. — V. *Pettinelli*.

MASTRICCHI. « Sulla durata delle scariche elettriche rallentate nel campo magnetico ». 74; 171.

MAZZOTTO. « Indice di rifrazione dell'acqua per onde elettriche da 2 metri a 25 cm. di lunghezza ». 214; 301.

MIOLATI. « Sugli alogeno-platinati misti ». 143.

— « Sopra alcuni prodotti d'addizione del platonitrito potassico ». 355.

— « Sulla stabilità delle immidi di acidi bibasici ». 375.

ID. e ROSSI. « Sui fluoruri, fluosali e fluosissali dei composti cobaltammoniacali. I. La serie lutea ». 183; 223.

ID. e LOTTI. « Sulla preparazione della metaxilidina vicinale ». 259.

MONTMARTINI. « Sull'anidride dell'acido α -metiladipico e sul 2-metil-pentametilenchetone ». 228.

MONTICELLI. « Sull'autotomia delle Cucumaria planci (Br.) v. *Marens* ». 117; 231.

MORERA. È eletto Corrispondente. 79. — Ringrazia. 362.

MOROSOW. Invia, per esame, la sua Memoria intitolata: « Postulat d'Euclide, comme une propriété de l'espace à trois dimensions ». 449.

MOSSO A. Presenta, per esame, una Memoria del dott. Treves. 362.

MOSSO U. e OTTOLENGHI. « Azione tossica dell'acetilene ». 239; 324.

N

NEUMANN. È eletto Socio straniero. 79. — Ringrazia. 362.

NICCOLETTI. « Sulla trasformazione delle equazioni lineari omogenee alle derivate parziali del secondo ordine con due variabili indipendenti ». 66; 94.

O

ODDO e MANUELLI. « Su un nuovo metodo di preparazione di alcune anidridi ». 191; 264.

ID. e AMPOLA. « Sulla stabilità dei diazonio composti ». 231; 314.

V. *Bucca*.

OTTOLENGHI. — V. *Mosso U.*

P

PALMIERI. Annuncio della sua morte. 239; 362.

PATERNÒ e ALVISI. « Intorno ad alcune reazioni dei fluoruri metallici ». 395.

PETTINELLI e MAROLLI. « Sulla conducibilità elettrica dei gas caldi ». 74; 136.

PICCININI. — V. *Ciamician*.

PRESTWICH. Annuncio della sua morte. 79;
362. — Cenno necrologico. 414.

R

RESAL. Annuncio della sua morte. 239; 362.
RIGHI. « Sui tubi produttori dei raggi X ». 47.

RIMATORI. — V. *Ampola*.

RÒITI. « Criptocrosi, ed altre ricerche intorno ai raggi X ». 94.

— « Un'altra esperienza di criptocrosi ». 153.

ROSSI. — V. *Miolati*.

S

SCHIFF. Annuncio della sua morte. 331.

SIACCI. « Sulla stabilità dell'equilibrio, e sopra una proposizione di Lagrange ». 121.

SIMONELLI. « Intorno agli avanzi di Coccodrilliano scoperti a S. Valentino (provincia di Reggio Emilia) nel 1886 ». 11.

STRÜVER. Fa omaggio di una pubblicazione del prof. *Portis*. 418.

T

TACCHINI. « Sulle osservazioni solari fatte al R. Osservatorio del Collegio Romano durante il 2° trimestre del 1896 ». 341.

— « Sulla distribuzione in latitudine dei

fenomeni solari osservati al R. Osservatorio del Collegio Romano nel 2° trimestre del 1896 ». 342.

TACCHINI. « Di alcune perturbazioni sismiche del 1° novembre 1896 ». 363.

— « Sulle macchie e facole solari osservate al R. Osservatorio del Collegio Romano durante il 3° trimestre del 1896 ». 393.

— « Sulle osservazioni spettroscopiche del bordo solare, fatte al R. Osservatorio del Collegio Romano nel 3° trimestre del 1896 ». 393.

TEDONE. « Sulle vibrazioni dei corpi elastici ». 58.

TREVES. Invia per esame la sua Memoria: « Sulla funzione respiratoria del nervo vago ». 362.

V

VILLARI. « Dell'azione dei tubi opachi sui raggi X; del come questi scaricano i conduttori elettrizzati, e delle differenze che essi raggi manifestano quando vengono studiati con l'elettroscopio e con la fotografia ». 35.

— « Aggiunta alla Nota precedente ». 93.

— « Della proprietà scaricatrice svolta nei gas dai raggi X e dalle scintille, e della sua persistenza nei medesimi ». 281.

— « Dell'azione dell'ozonatore sui gas attivati dai raggi X ». 433.

INDICE DEL VOLUME V, SERIE 5^a. — RENDICONTI

1896 — 2° SEMESTRE.

INDICE DELLE MATERIE

A

- ASTRONOMIA. Sulle osservazioni solari fatte al R. Osservatorio del Collegio Romano durante il 2° trimestre del 1896. *P. Tacchini*. 341.
- Sulla distribuzione in latitudine dei fenomeni solari osservati al R. Osservatorio del Collegio Romano nel 2° trimestre del 1896. *Id.* 342.
- Sulle macchie e facole solari osservate al R. Osservatorio del Collegio Romano durante il 3° trimestre del 1896. *Id.* 393.
- Sulle osservazioni spettroscopiche del bordo solare, fatte al R. Osservatorio del Collegio Romano nel 3° trimestre del 1896. *Id.* 393.

B

- BIOGRAFIA. Cenno necrologico del Socio straniero J. Prestwich. *G. Capellini*. 414.

C

- CHIMICA. Sul metalluminato di trietilsolfina. *U. Alvisi*. 407.
- Sulla denitrificazione. *G. Ampola* ed *E. Garino*. 191; 346; 373.

CHIMICA. L'ossalato di metile in crioscopia. *Id.* e *Rimatori*. 404.

- Sopra un prodotto di addizione della santonina coll'acido nitrico. — Azione dell'acido nitrico nella desmotroposantonina. *A. Andreocci*. 149; 309.
- Sul solfuro d'azoto. *Id.* 149; 254.
- Sull'idrogenazione dei pirrodiazoli (2.4). *Id.* e *N. Castoro*. 149; 343.
- Sulla composizione chimica delle Copen-diti. *S. Bertolio*. 74; 150.
- Contribuzione allo studio micrografico di alcuni cementi italiani. *L. Bucca* e *G. Oddo*. 351.
- Intorno alla costituzione delle basi che si formano dagli indoli per azione dei joduri alcoolici. *G. Ciamician* e *A. Piccinini*. 50.
- Azione dei joduri alcoolici sugli indoli, e comportamento delle basi risultanti. *Id.* e *Boeris*. 155.
- Sulla costituzione dei derivati per ossidazione dell'acido santonico. *L. Francesconi*. 107; 214.
- Nuove osservazioni sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quello del solvente. *F. Garelli*. 74; 138.
- Esperienze dirette a determinare la costituzione della tropanina e della granatanina, per via crioscopica. *Id.* 445.

- CHIMICA. Sugli alogeno-platinati misti. *A. Miolati*. 143.
- Sopra alcuni prodotti d'addizione del platonitrito potassico. *Id.* 355.
 - Sulla stabilità delle immidi di acidi bi-basici. *Id.* 375.
 - Sui fluoruri, fluosali e fluossisali dei composti cobaltammoniacali. — I. La serie lutea. *Id.* e *G. Rossi*. 183; 223.
 - Sulla preparazione della metaxilidina vicinale. *Id.* e *A. Lotti*. 259.
 - Sull'anidride dell'acido α -metiladipico e sul 2-metil-pentametilenchetone. *C. Montemartini*. 228.
 - Su un nuovo metodo di preparazione di alcune anidridi. *G. Oddo* e *U. Manuelli*. 191; 264.
 - Sulla stabilità dei diazonio composti. *Id.* e *G. Ampola*. 231; 314.
 - Intorno ad alcune reazioni dei fluoruri metallici. *E. Paterno* e *U. Alvisi*. 395.
- Concorsi a premi. Elenco dei lavori presentati al concorso al premio *Santoro* pel 1896. 32.
- Corrispondenza relativa al cambio degli Atti. 32; 117; 198; 363; 418.

E

- Elenco dei Soci. 79.

F

- FISICA. Dell'influenza del solvente sulla velocità degli joni. *C. Cattaneo*. 207.
- Apparato completo per la Microfotografia. *L. Dall' Oprio*. 107; 179.
 - Variazione secolare dell'inclinazione magnetica. *G. Folgheraiter*. 66.
 - Determinazione sperimentale della direzione di un campo magnetico uniforme dalla orientazione del magnetismo da esso indotto. *Id.* 127.
 - Risultati delle misure fatte per la determinazione sperimentale della direzione di un campo magnetico uniforme dall'orientazione del magnetismo da esso indotto. *Id.* 179; 199; 242.
 - Ricerche sull'inclinazione magnetica all'epoca etrusca. *Id.* 293.

- FISICA. Sopra un punto della teoria dei raggi catodici. *A. Garbasso*. 214; 250.
- Sulla polarizzazione e depolarizzazione delle lamine metalliche sottilissime. *G. P. Grimaldi* e *G. Platania*. 74; 100.
 - Descrizione di alcuni semplici apparecchi per la determinazione del peso molecolare dei corpi in soluzione diluita. *G. Guglielmo*. 343; 395.
 - Sul potere penetrante dei raggi X nei metalli alcalini. *C. Marangoni*. 403.
 - Sulla durata delle scariche elettriche rallentate nel campo magnetico. *F. Mastricchi*. 74; 171.
 - Indice di refrazione dell'acqua per onde elettriche da 2 metri a 25 cm. di lunghezza. *C. Mazzotto*. 214; 301.
 - Sulla conducibilità elettrica dei gas caldi. *P. Pettinelli* e *G. B. Marolli*. 74; 136.
 - Sui tubi produttori dei raggi X. *A. Righi*. 47.
 - Criptocrosi, ed altre ricerche intorno ai raggi X. *A. Ròiti*. 94.
 - Un'altra esperienza di criptocrosi. *Id.* 153.
 - Dell'azione dei tubi opachi sui raggi X; del come questi scaricano i conduttori elettrizzati, e delle differenze che essi raggi manifestano quando vengono studiati con l'elettroscopio o con la fotografia. *E. Villari*. 35.
 - Aggiunta alla Nota precedente. *Id.* 93.
 - Della proprietà scaricatrice svolta nei gas dai raggi X e dalle scintille, e della sua persistenza nei medesimi. *Id.* 281.
 - Dell'azione dell'ozonatore sui gas attivati dai raggi X. *Id.* 433.
- FISICA TERRESTRE. Di alcune perturbazioni sismiche del 1º novembre 1896. *P. Tacchini*. 363.
- Diagramma del terremoto giapponese del 15 giugno 1896. *G. Grablovitz*. 32.
- FISIOLOGIA. Alcune ricerche calorimetriche su una marmotta. *U. Dutto*. 117; 270.
- Innervazione dell'esofago. *U. Kronecker* e *F. Luscher*. 360.
 - Alcune ricerche comparative sulle prin-

cipali acque clorurate di Montecatini. *L. Luciani, U. Dutto e D. Lo Monaco.* 81.

FISIOLOGIA. Azione tossica dell'acetilene. *U. Mosso e F. Ottolenghi.* 239; 324.

G

GEOLOGIA. Per la geologia della Calabria settentrionale. *E. Böse e G. De Lorenzo.* 79; 114.

M

MATEMATICA. Sulle equazioni modulari. *F. Brioschi.* 333.

— Di alcuni invarianti relativi alle equazioni lineari, alle derivate parziali del 2° ordine e del loro uso. *P. Burgatti.* 395; 433.

— Sulla successiva proiezione di una varietà quadratica su sè stessa. *A. Del Re.* 343; 365.

— Sulle equazioni e derivate parziali del 2° ordine. *U. Dini.* 381; 422.

— Sull'area delle superficie curve. *G. A. Maggi.* 440.

— Sulla trasformazione delle equazioni lineari omogenee alle derivate parziali del 2° ordine con due variabili indipendenti. *O. Niccoletti.* 66; 94.

MECCANICA. Sul moto di un corpo rigido intorno ad un punto fisso. *E. Levi-Civita.* 3; 66; 122.

— Sul moto dei sistemi con tre gradi di libertà. *Id.* 66; 164.

— Sulla stabilità dell'equilibrio, e sopra una proposizione di Lagrange. *F. Siacci.* 121.

— Sulle vibrazioni dei corpi elastici. *O. Tedone.* 58.

METEOROLOGIA. Valori del potenziale elet-

trico dell'atmosfera a Roma. *A. Cancani.* 10.

MINERALOGIA. La Danburite ed altri minerali: in alcuni pezzi notevoli di rocce antiche, tra i « blocchi erratici » della regione Cimina. *L. Fantappiè.* 74; 108.

N

Necrologie. Annuncio della morte dei Soci: *Beyrich, Prestwich.* 79; 362. *Kanitz, Kekulé.* 117; 362. *Palmieri, Resal.* 239; 362. *Schiff.* 331; 362.

P

PALEONTOLOGIA. Notizia sopra la ittiofauna sarda. *D. Lovisato.* 75.

— Intorno agli avanzi di Coccodrilliano scoperti a S. Valentino (provincia di Reggio Emilia) nel 1886. *V. Simonelli.* 11.

PATOLOGIA. Una polmonite sviluppatasi e guarita sulla vetta del Monte Rosa (altezza 4560 metri). *V. Abelli.* 18.

— Azione dell'aria rarefatta sulla virulenza del diplococco della polmonite. *D. Kuthy.* 26.

— Modificazioni che subisce il sangue nelle regioni elevate per effetto della diminuita pressione barometrica. *Id.* 117; 191.

Z

ZOOLOGIA. Ulteriori studi sullo sviluppo dell'Anguilla e sul Grongo. *B. Grassi e S. Calandruccio.* 241.

— Sull'autotomia delle *Cucumaria planici* (Br.) v. *Marens. F. S. Monticelli.* 117; 231.

1840
The first of the year
was a very dry one
and the crops were
very poor.

The second of the year
was a very wet one
and the crops were
very good.

The third of the year
was a very dry one
and the crops were
very poor.

The fourth of the year
was a very wet one
and the crops were
very good.

The fifth of the year
was a very dry one
and the crops were
very poor.

The sixth of the year
was a very wet one
and the crops were
very good.

The seventh of the year
was a very dry one
and the crops were
very poor.

1841
The first of the year
was a very dry one
and the crops were
very poor.

The second of the year
was a very wet one
and the crops were
very good.

The third of the year
was a very dry one
and the crops were
very poor.

The fourth of the year
was a very wet one
and the crops were
very good.

The fifth of the year
was a very dry one
and the crops were
very poor.

The sixth of the year
was a very wet one
and the crops were
very good.

The seventh of the year
was a very dry one
and the crops were
very poor.